

Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur

Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

DISSERTATION

vorgelegt von

Diplom-Physiker Martin Moneke
aus Hagen.

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Fueß
Mitberichterstatter:	PD Dr. habil. I. Alig
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. E. Exner
Tag der Einreichung:	23. April 2001
Tag der mündlichen Prüfung:	5. Juli 2001

Darmstadt 2001

Seems, madam! Nay, it is, I know not “seems“.

Queen in Hamlet.

Es irrt der Mensch solange er strebt.

Der Herr in Faust.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Materialien.....	3
3	Vorrichtung zur schnellen Abkühlung.....	5
3.1	Einleitung	5
3.2	Aufbau und Durchführung der Experimente	7
3.3	Ergebnisse und Diskussion	11
3.4	Charakterisierung der Proben	14
4	Kristallisation	20
4.1	Einleitung	20
4.2	Keimbildung.....	22
4.2.1	Grundlagen.....	22
4.2.2	Keimentstehung und Keimbildungsrate	24
4.2.3	Keimbildung an Glasfasern und Ruß	25
4.3	Wachstum.....	26
4.4	Zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrads	32
4.5	Druckabhängigkeit der Kristallisation	33
4.5.1	Morphologie und Kristallisationsenthalpie	33
4.5.2	Maximaler kristalliner Massenanteil.....	34
4.5.3	Gleichgewichtsschmelztemperatur	37
4.5.4	Glastemperatur	37
4.5.5	Wachstumsgeschwindigkeit.....	38
5	Thermische Stoffwerte	40
5.1	Einleitung	40
5.2	Wärmekapazität	41
5.2.1	Messmethode.....	41
5.2.2	Ergebnisse	42
5.2.3	Abhängigkeit von Temperatur und Kristallisationsgrad	44
5.2.4	Abhängigkeit vom Glasfaseranteil	45
5.2.5	Abhängigkeit vom Druck.....	46
5.3	Spezifisches Volumen	47
5.3.1	Messmethode.....	47
5.3.2	Ergebnisse	48
5.3.3	Abhängigkeit von Temperatur und Druck	50
5.3.4	Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad.....	51
5.3.5	Abhängigkeit vom Glasfaseranteil	54
5.4	Wärmeleitfähigkeit.....	56

5.4.1	Messmethode.....	56
5.4.2	Ergebnisse	58
5.4.3	Abhängigkeit von Temperatur und Druck	59
5.4.4	Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad.....	61
5.4.5	Abhängigkeit vom Glasfaseranteil	63
5.5	Zusammenfassung: Thermische Stoffwerte	64
6	Numerische Umsetzung	66
6.1	Einleitung	66
6.2	Energieerhaltung und Konstitutivgleichungen.....	66
6.3	Analytische Lösung des Abschreckens einer ebenen Platte.....	69
6.4	Numerische Lösung für die schnelle Abkühlvorrichtung.....	71
6.4.1	Anfangs- und Randbedingungen.....	71
6.4.2	Diskretisierung	72
6.4.3	Lösungsalgorithmus	73
6.5	Numerische Lösung für die Kolben-pvT-Anlage.....	73
6.5.1	Anfangs- und Randbedingungen.....	73
6.5.2	Diskretisierung und Lösungsalgorithmus	74
7	Berechnungsergebnisse	76
7.1	Einleitung	76
7.2	Voruntersuchungen	76
7.2.1	Vergleich der analytischen mit numerischen Ergebnissen.....	76
7.2.2	Ermittlung der optimalen Diskretisierung.....	77
7.2.3	Ermittlung der korrekten Anfangsprobenlänge.....	78
7.2.4	Lage des Vergleichsorts bei der Berechnung.....	81
7.3	Kristallisation bei großen Temperaturänderungen	82
7.3.1	Kristallisation mit Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion	85
7.3.2	Kristallisation mit Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion	90
7.3.3	Variation der Parameter der Kristallisationskinetik	92
7.3.4	Variation der thermischen Stoffwerte	95
7.3.5	Glasfaserverstärkte Polymere.....	97
7.3.6	Schnelle Abkühlung von Polybutylenterephthalat.....	100
7.4	Kristallisation unter Druck.....	103
7.4.1	Grenzfall konstanter Abkühlung der Probe.....	103
7.4.2	Kopplung von Kristallisation und Wärmeleitung	109
8	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	118
	Anhang A: Materialeigenschaften	126
	Anhang B: Gleichungen und Parameter der Anpassung	129

Notation und Symbole

Notation

Fehlerbehaftete Größen werden in der Form $x = 1,23(4)$ mm angegeben. Die Angabe in Klammer bezieht sich immer auf die letzte Stelle, d. h. in diesem Beispiel hat die Größe einen Fehler von 0,04 mm. Das Symbol $\langle \rangle$ kennzeichnet den Mittelwert einer Größe.

Die benutzten Bezeichnungen, Abkürzungen und Symbole sind hier aufgeführt, werden aber auch im Text bei ihrem ersten Auftreten erklärt. Für die Formelzeichen und Indizes wird die aus dem Englischen stammende Abkürzung verwandt, z. B. *c* oder *cryst* für *crystal*.

Abkürzungen

ATHAS	The <u>A</u> dvanced <u>T</u> hermal <u>A</u> nalys <u>S</u> ystem, web.utk.edu/~athas/
CAMPUS	Materialdatenbank der CWFG mbh, www.CAMPUSplastics.com
DSC	Differential Scanning Calorimeter, Differenzialkalorimeter
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
GF30	Polymer mit 30 Massenprozent Glasfasern
iPP	Isotaktisches Polypropylen
PA 6.6	Polyamid 6.6
PBT	Polybutylenterephthalat
pVT-Anlage	Anlage, um das spezifische Volumen ν in Abhängigkeit der Temperatur T und des Drucks p zu bestimmen
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Indizes zur Phasenkennzeichnung

<i>a, amorph</i>	Amorphe Phase
<i>c, cryst</i>	Kristalline Phase
<i>s, semi</i>	Semikristalline Phase
<i>GF</i>	Glasfasern

Formelzeichen

a, b, c	Basisvektoren des Kristallgitters
a^*, b^*, c^*	Basisvektoren des reziproken Gitters
a, c	Konstanten der Simon-Gleichung

A_N, B_N	Parameter der volumenbezogenen Keimbildungsrate
$B(T), C$	Parameter der Tait-Gleichung
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstanten Druck
C, C_1, C_2, C_D	Parameter der Kristallwachstumsgeschwindigkeit
d	Durchmesser, Probendicke
e	Spezifische innere Energie
E_D	Aktivierungsenergie
f	Räumliche Keimbildungswahrscheinlichkeit, Korrekturfaktor, Funktionswerte bei der Ortsdiskretisierung
F	Kraft
ΔG_2^*	Freie Enthalpie eines kritischen, zweidimensionalen Keims
G, G_{\max}, G_0	Wachstumsgeschwindigkeit, maximale Wachstumsgeschwindigkeit, Vorfaktor der Wachstumsgeschwindigkeiten
h_i	Komponenten des Wärmestromvektors
hkl	Millersche Indizes
ΔH_f	Fusionsenthalpie für 100% kristallines Material
H	Mit dem DSC gemessene Enthalpie: Integral über $\dot{Q}(T)$
I	Intensität bei der Röntgenstreuung
k	Boltzmann-Konstante
K_g	Keimbildungsexponent
l	Mittlere freie Weglänge eines Phonons bzw. Abstand der Makromoleküle
L_A, L_E	Anfangs- und Endprobenlänge bei Abkühlexperimenten
L_{hkl}	Mittlere Ausdehnung eines Kristalls in Richtung hkl
$L_{i,j}$	Lagrange-Polynome
m, n	Ganze Zahlen
m	Masse
$M_c, M_{GF}, M_{Ru\beta}$	Massenanteile der kristallinen Phase, der Glasfasern, des Rußes
M_{∞}, M_{\inf}	Größtmöglicher Massenanteil der kristallinen Phase nach unendlicher Zeit
M_γ	Massenanteil der γ -Phase in isotaktischem Polypropylen, allgemein der Anteil der zweiten kristallinen Phase am Massenanteil der kristallinen Phase
N	Sphärolithdichte, Dichte aktivierter Keime
N_a	Zahl der Elementarzellen entlang des Basisvektors a
$N(A)$	Anzahl der Punkte in einer Menge A
N_x, N_t	Gesamtzahl der Gitterpunkte bei der Orts- und Zeitdiskretisierung
p	Druck
$\dot{Q}(T)$	Wärmestrom bei einer DSC-Messung
r	Ortskoordinate
R	Universelle Gaskonstante
St	Stefanzahl
t	Zeit

Δt	Schrittweite bei der Zeitdiskretisierung
$\Delta t, \Delta T$	Zeit- und Temperaturintervall, in dem Kristallisation auftritt
T	Temperatur
T_C	Parameter der Keimbildungsrate
t_M, T_M	Zeit und Temperatur des maximalen Umsatzes bei Abkühlexperimenten
T_g^0, T_g^p	Glastemperatur bei Umgebungsdruck und bei Druck p
T_m^0, T_m^p	Gleichgewichtsschmelztemperatur bei Umgebungsdruck und bei Druck p
T_A, T_E	Anfangs- und Endtemperatur bei Abkühlexperimenten
T_{\max}	Temperatur der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit
T_{RZ}	Zylinderrandtemperatur
T_{VF}	Vogel-Fulcher-Temperatur
ΔT	Unterkühlung: $\Delta T = T_m^p - T$
V	Volumen
V_c	Volumenanteil der kristallinen Phase
V_∞	Größtmöglicher Volumenanteil der kristallinen Phase nach unendlicher Zeit
x, y, z	Ortskoordinaten
x_{TE}	Ort des Thermoelements in der Probe
Δx	Schrittweite bei der Ortsdiskretisierung
X	Phasenraum
α	Zeitliche Keimbildungswahrscheinlichkeit, Temperaturleitfähigkeit
α_m, α_g	Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur und der Glastemperatur
α, β, γ	Bezeichnung kristalliner Phasen und Bezeichnung der Winkel zwischen den Basisvektoren des Kristallgitters
δ	Diracsche Deltafunktion
∂_t, ∂_x	Partielle Ableitung nach der Zeit t bzw. dem Ort x
κ	Kompressibilität
λ	Wärmeleitfähigkeit, Wellenlänge von Röntgenstrahlen
Λ	Intensität eines Poissonprozesses
v	Spezifisches Volumen, Geschwindigkeit von Gasteilchen bzw. Schall
ρ	Dichte
θ	Halber Streuwinkel bei Röntgenstreuexperimenten
ξ	Kristallisationsgrad
$\Psi(B)$	Eintrittswahrscheinlichkeit für Ereignis B

1 Einleitung

Einführung

Die Simulation des Spritzgießens von Kunststoffen ist für die schnellere und kostengünstigere Auslegung von Werkzeugen und zur Vorhersage der Bauteileigenschaften wichtig. Mit kommerziellen Spritzgießsimulationsprogrammen können zur Zeit die Werkzeugfüllung und die Nachdruckphase beim Spritzgießen zufriedenstellend beschrieben werden, während es bei der Vorhersage von Schwindung und Verzug gerade für teilkristalline Thermoplaste noch erhebliche Schwierigkeiten gibt. Diese beruhen vor allen Dingen auf einer nicht hinreichenden Beschreibung der Kristallisation unter den extremen Bedingungen des Spritzgießens. Diese sind die schnelle Abkühlung mit bis zu 200 K/s, hohe Drücke bis zu 2000 bar sowie große Scherungen und Dehnungen. Ferner wird nicht berücksichtigt, dass sich die thermischen Stoffwerte im Verlauf des Prozesses ändern. Diese Stoffwerte beeinflussen die Wärmeleitung im Polymer und damit den gesamten Abkühlprozess.

Motivation der Fragestellung

In der Literatur werden eine Reihe von Modellen für die nichtisotherme Kristallisation einer ruhenden Schmelze vorgeschlagen. Ausgehend von grundlegenden Betrachtungen von Kolmogoroff [1], Avrami [2] und Evans [3] wurden von Nakamura [4, 5], Ozawa [6], Malkin [7, 8], Tobin [9, 10] und Dietz [11] Vorschläge für die Beschreibung der nichtisothermen Kristallisation in Verarbeitungsprozessen gemacht. Diese Modelle benötigen als Eingabedaten verfahrensabhängige und experimentell zu bestimmende Kühlfunktionen oder versuchen, die Kristallisation über die Abhängigkeit der thermischen Stoffwerte von der Abkühlgeschwindigkeit zu erfassen. Für die Kristallisation einer fließenden Schmelze, die ortsabhängigen Scherungen und Dehnungen ausgesetzt ist, sind erst in den letzten Jahren Beschreibungsansätze [12, 13, 14] entwickelt worden.

Der aktuelle Stand der Spritzgießsimulation und der Beschreibungsansätze für die Kristallisation ist aus folgenden Gründen noch nicht befriedigend:

1. Viele Kristallisationsmodelle versuchen, von dem für die isotherme und die isokinetische Kristallisation entwickelten Avrami-Modell auf den nichtisothermen Fall unter Zuhilfenahme einschränkender Annahmen zu verallgemeinern.
2. Es wird nicht berücksichtigt, dass die schlechte Wärmeleitung in Polymeren bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten einen wichtigen Einfluss auf die Temperaturverteilung in den Polymeren hat.
3. Die experimentelle Überprüfung der Kristallisation bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten ist sehr schwierig.
4. Die Extrapolation ausgehend von Experimenten bei geringen Kühlggeschwindigkeiten ist nicht sinnvoll.

Von Schneider *et al.* [15] und Berger [16] konnte gezeigt werden, dass das allgemein formulierte Kolmogoroff-Modell [1] für die Beschreibung der nichtisothermen Kristallisation geeignet und numerisch umsetzbar ist. Auch gibt es Vermutungen, dass die sich während der Abkühlung und Kristallisation ändernden thermischen Stoffwerte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Kristallisation und die Morphologieentstehung in Polymeren haben [17]. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Einfluss der thermischen Stoffwerte auf die Berechnung der Temperaturverteilung und damit die Kristallisation sowie die Kopplung zwischen dem Kristallisationsgrad und den Stoffwerten in geeigneter Weise zu beschreiben. Dabei sind die gegenseitigen Abhängigkeiten sowie die Abhängigkeit vom Druck zu berücksichtigen.

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine geeignete Beschreibung der thermischen Stoffwerte und der für die numerische Umsetzung des Kolmogoroff-Modells notwendigen kristallisationskinetischen Größen, der Keimbildungsrate und der Wachstumsgeschwindigkeit, zu finden. Diese Beschreibung soll physikalisch begründet sein und die wesentlichen Effekte bei der schnellen Kristallisation und der Kristallisation unter Druck richtig wiedergeben.

Als Modellpolymere werden die technisch wichtigen Thermoplaste Polypropylen und Polybutylenterephthalat eingesetzt, da sich ihre Kristallisationseigenschaften gerade bei höheren Drücken unterscheiden. Ausgehend von Untersuchungen mit dem in der Literatur gut beschriebenen Polypropylen [18] soll die Anwendbarkeit der Methode auf Polybutylenterephthalat gezeigt werden. Durch geeignete Wahl der benutzten Gleichungen, Parameter und Messvorschriften sollte außer für Polypropylen und Polybutylenterephthalat die schnelle, druckabhängige Kristallisation anderer Polymere zu beschreiben sein.

Vorgehensweise

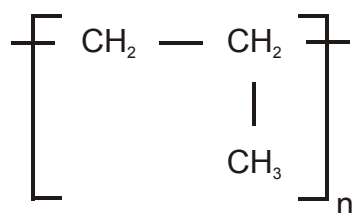
Aus dieser Aufgabenstellung ergibt sich die folgende Vorgehensweise: Zunächst werden die thermischen Stoffwerte nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Kristallisationsgrad und Glasfasergehalt gemessen und geeignet beschrieben. Um die schnelle Abkühlung von unbewegten Polymerschmelzen hinsichtlich des Einflusses der Modellierung der thermischen Stoffwerte und des Kristallisationsmodells auf den Abkühlprozess zu untersuchen, wird eine Vorrichtung mit spritzgießnahen und gleichzeitig genau definierten Randbedingungen konzipiert und gebaut. Für die Kristallisation bei hohen Drücken bis zu 2000 bar werden Versuche mit der pvT-Anlage durchgeführt. Die entwickelten Modelle werden in ein Simulationsprogramm implementiert und die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit denen der Experimente verglichen. Die für die exakte Berechnung der experimentellen Ergebnisse notwendigen Gleichungen werden identifiziert. Der Einfluss der Variation der Parameter auf die Simulationsergebnisse wird untersucht, um Aufschluss über die zur Beschreibung der Stoffwerte notwendige Genauigkeit zu gewinnen.

2 Materialien

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften und die Kristallisation von isotaktischem Polypropylen und Polybutylenterephthalat untersucht. Diese Polymere sind ausgewählt worden, weil sie sich in den für die Kristallisation wichtigen Eigenschaften wie zum Beispiel der Fusionsenthalpie unterscheiden. Zudem kristallisiert Polypropylen abhängig vom Druck in einer α und einer γ -Phase, während Polybutylenterephthalat bis zu einem Druck von 2000 bar nur in der α -Phase kristallisiert. Dies wird in Kap. 4.5 näher diskutiert.

Die Homopolymere haben die in Abb. 2.1 dargestellten Strukturformeln.

Polypropylen



Polybutylenterephthalat

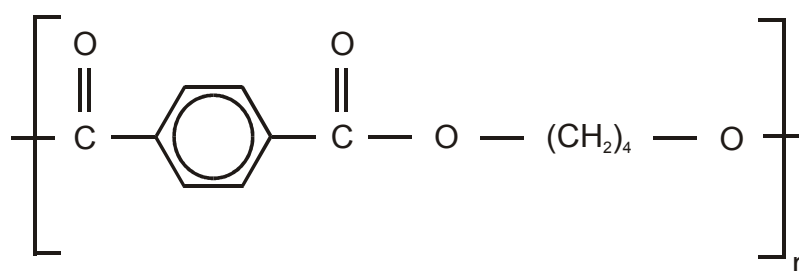


Abb. 2.1: Strukturformeln von Polypropylen (PP) und Polybutylenterephthalat (PBT).

Name	Handelsname	Glasfaser- gehalt [Gew.-%] Hersteller- angabe	Kurzbe- zeichnung	Hersteller
Isotaktisches Polypropylen	Vestolen P7000	0	PP	DSM Polyolefine
	Hostacom G3N01	30	PP-GF30	Targor
Polybutylenterephthalat, Polytetramethylenterephthalat, Polyoxytetramethylen- oxyterephthaloyl	Ultradur B4500	0	PBT	BASF
	Ultradur B4300 G6	30	PBT-GF30	BASF

Tab. 2.1: Namen und Hersteller der verwendeten Polymere.

Da in der industriellen Praxis vor allem die verstärkten Materialien interessieren, werden neben den unverstärkten Homopolymeren auch die mit Glasfasern verstärkten Materialien in die Untersuchungen einbezogen. In Tab. 2.1 sind gebräuchliche Bezeichnungen der verwendeten Polymere, die Handelsnamen und die Bezugsfirmen zusammengefasst, sowie die vom Hersteller angegebenen Glasfasergehalte.

Thermogravimetrische Messungen ergaben für die in dieser Arbeit benutzten Chargen einen tatsächlichen Glasfasermassenanteil von $M_{GF} = 0,289(4)$ für Hostacom G3N01 und $M_{GF} = 0,304(4)$ für Ultradur B4300 G6.

Die technischen Thermoplaste enthalten im Allgemeinen verschiedene Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Gleitmittel und Ruß und im Fall der glasfaserverstärkten Polymere zusätzlich Schlichten. Letztere werden zur Verbesserung der Haftung zwischen den Glasfasern und der Polymermatrix eingesetzt. Nach CAMPUS [19] enthalten Vestolen P7000 und Ultradur B4500 keine signifikanten Anteile an Zusatzstoffen, Ultradur B4300 G6 enthält Glasfasern und Gleitmittel, Hostacom G3N01 enthält Glasfasern und zur UV-Stabilisierung einen Rußmassenanteil von $M_{Ru\beta} = 0,021(4)$. Der Rußtyp und seine Eigenschaften werden bis auf die Dichte vom Hersteller nicht offengelegt. Die Dichte [20] ist in Tab. A.2 aufgeführt.

Die Materialien wurden in Form von Granulat bezogen. Alle für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften der Materialien sind im Anhang A aufgeführt.

3 Vorrichtung zur schnellen Abkühlung

3.1 Einleitung

Zur experimentellen Überprüfung der in dieser Arbeit zusammengestellten Modelle zur Wärmeleitung und Kristallisationskinetik wurde die Abkühlung von ruhenden Polymer-schmelzen unter spritzgießnahen Bedingungen untersucht. Damit sind Abkühlprozesse gemeint, die sehr schnell ablaufen und mit Kühlzeiten von 30 s vergleichbar zu den Abkühlzeiten beim Spritzgießen sind. Die Polymerproben haben eine Dicke, die vergleichbar zu den Wandstärken typischer Spritzgießteile im Bereich von 1 bis 3 mm ist. Der Hintergrund dieser Bedingung besteht darin, dass aufgrund der sehr schlechten Wärmeleitung in Polymeren die Kristallisationswärme in Proben mit mehr als ca. 0,2 mm Dicke zu einer lokalen Erwärmung führt und damit die Kristallisation an benachbarten Orten in der Probe beeinflusst. Ferner ist beim Spritzgießen der Wärmeübergang vom schlecht wärmeleitenden Polymer auf das gut leitende Metall des Werkzeugs, meistens Stahl, typisch.

Da das Ziel der experimentellen Untersuchungen die Überprüfung der Rechnungen ist, müssen im Experiment die Anfangs- und Randbedingungen der Berechnung der eindimensionalen Wärmeleitung berücksichtigt werden. Das heißt, der Wärmefluss muss im wesentlichen eindimensional sein, die Wärmeübergänge und Randbedingungen sowie der Ausgangszustand im Experiment müssen definiert und bekannt sein.

Messgrößen für die Verfolgung der Kristallisation bieten sich auf Grund mehrerer physikalischer Zusammenhänge an:

1. Doppelbrechung aufgrund der optischen Anisotropie der Polymerkristalle.
2. Absorption bei Röntgentransmission aufgrund der Streuung an Kristallen.
3. Absorptionsspektrum bei Infrarot-Transmissionsexperimenten aufgrund der Ausprägung „kristalliner Banden“.
4. Dichte- bzw. Volumenänderung der Probe aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Kristall und amorpher Phase.
5. Temperaturänderung aufgrund von Wärmeleitung und Kristallisationswärme.

Transmissionsexperimente

Zur Bestimmung der drei zuerst genannten Messgrößen werden Transmissionsexperimente benutzt, bei denen immer ein integraler Wert entlang des (optischen) Wegs in der Probe ermittelt wird. In einer Dimension ist prinzipiell keine ausreichend hohe Ortsauflösung möglich. Zudem ist die Probendicke wegen der Absorption vor allem für Doppelbrechungsexperimente, wenn nicht Polypropylen als Untersuchungsobjekt gewählt wird, auf einige

100 μm beschränkt. Dies widerspricht der Vorgabe von Probendicken, die mit 1 bis 3 mm für das Spritzgießen typisch sind.

Ein von Ding und Spruiell [21, 22] entwickeltes Verfahren ist für erheblich höhere Abkühlgradienten geeignet, als mit der Differenzialkalorimetrie (DSC) erreichbar sind. Bei dem Verfahren wurde das Polymer zusammen mit einem extrem dünnen Thermoelement zwischen zwei Glasplatten in ein Mikroskop eingebracht und dort über einen Gasstrom mit Geschwindigkeiten bis zu 100 K/s gekühlt. Der Kristallisationsgrad wurde über die Intensitätszunahme des transmittierten, polarisierten Lichts aufgrund der Doppelbrechung in der Probe gemessen. Der Gasstrom hatte eine konstante Temperatur und die Probe und die Glasplatten mussten dünn genug sein, um Temperaturgradienten in der Dickenrichtung vernachlässigen und die schnelle Abkühlung realisieren zu können. Daher wurde die Glasplattendicke mit 150 μm , die Probendicke mit weniger als 150 μm gewählt.

Messungen der Dichteänderung bei der schnellen Kristallisation

Zuidema *et al.* [23] entwickelten eine Apparatur, um das spezifische Volumen v von sehr dünnen Proben mit Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 60 K/s bei Drücken p bis zu 2000 bar messen zu können. Bisher wurde allerdings nur von Messungen unter Umgebungsdruck berichtet [23]. In dieser so genannten pvT-Anlage war die Probe allseitig von einer inkompressiblen und gut wärmeleitenden Flüssigkeit umgeben. Es wurde vorab die Masse und im Verlauf des Experiments das gesamte Volumen der Probe bestimmt. Es wurde also ein integraler Wert für den Kristallisationsgrad über das gesamte Probenvolumen ermittelt. Daher mussten Kristallisationsgrad- und Temperaturgradienten in der Probe vernachlässigbar und damit die Probenmasse sehr gering sein. Somit ist dieser experimentelle Aufbau für die in dieser Arbeit beabsichtigten Untersuchungen ungeeignet.

Messungen der Temperaturänderung bei der schnellen Kristallisation

Malkin *et al.* [7] überprüften die von ihnen vorgeschlagene Kristallisationskinetik mit Experimenten an 20 bis 30 mm dicken Platten aus Polyamid 6, die innerhalb von bis zu 80 Minuten von 205 °C auf 180 °C bis 120 °C gekühlt wurden. Die Autoren bestimmten mit drei Thermoelementen entlang der Dickenrichtung das instationäre Temperaturfeld während der drucklosen Abkühlung. Die gewählte Probendicke und damit zusammenhängend die realisierbaren Abkühlgeschwindigkeiten von weniger als 0,05 K/s entsprechen nicht den in dieser Arbeit gestellten Anforderungen an eine Vorrichtung zur schnellen Abkühlung.

Brucato *et al.* [24] entwickelten ein Spritzgießwerkzeug, in dem eine Seite der Kavität aus einer dünnen Kupfer-Beryllium-Membran bestand, die durch Ansprühen eines Kühlmediums mit Raten bis zu 100 K/s gekühlt wurde. Die im Werkzeug auftretenden Drücke bis 400 bar wurden durch einen beim Spritzgießen üblichen Druckaufnehmer gemessen, die Temperatur des Werkzeugs durch ein Mantelthermoelement und die Temperatur der Membran durch ein integriertes, sehr dünnes Thermoelement. Der Versuchsaufbau und auch die Membran hatten aus Gründen der mechanischen Stabilität eine sehr große Masse und bestanden aus gut

wärmeleitendem Metall. Daher war der Wärmefluss im Polymer dreidimensional und die Randbedingungen für eine Berechnung sehr komplex. Trotzdem wurde in [24] zur Berechnung der Temperatur die analytische Lösung für eine unendlich ausgedehnte Platte ohne Wärmequellen, also ohne den Einfluss der Kristallisationswärme, verwendet, um über die gemessene Temperatur der Membran auf Temperaturen innerhalb des Polymers zu schließen. Daher verwundert es nicht, wenn in den in [24] veröffentlichten Versuchen mit isotaktischem Polypropylen, nicht aus den gemessenen Temperaturkurven auf die Kristallisation geschlossen werden konnte.

Für die in dieser Arbeit verfolgte Aufgabenstellung eignet sich ausschließlich die Temperaturmessung, da mit ihr eine hohe Ortsauflösung erreicht werden kann.

Der Weg zur experimentellen Überprüfung der schnellen Abkühlung und Kristallisation, der hier gewählt wurde, ist im folgenden Kap. 3.2 dargestellt. In Kap. 3.3 werden die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst und diskutiert.

3.2 **Aufbau und Durchführung der Experimente**

In der Vorrichtung zur schnellen Abkühlung [25] wird eine Polymerprobe in einer beheizbaren Probenkammer aufgeschmolzen und durch plötzlichen Kontakt mit Metalloberflächen, einem Kühlstempel von oben und einer Kühlplatte von unten, sehr schnell abgekühlt. Durch die Wahl von Miniaturthermoelementen mit einem Drahtdurchmesser von etwa 20 μm ist eine Temperaturmessung in der Probe mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung gewährleistet. So wird bei einer stufenförmigen Temperaturänderung von Raumtemperatur auf 300 °C durch plötzlichen Kontakt mit einem LötKolben innerhalb von 0,3 s eine konstante Thermospannung erreicht. Die Lage x_{TE} des Thermoelements nach dem Abkühlprozess kann mit einem Mikroskop auf $\pm 70 \mu\text{m}$ genau bestimmt werden.

Da die Probenkammer aus einem thermisch hochisolierenden Verbundwerkstoff (Werkstoff „GL“ der Firma Brandenburger Isoliertechnik GmbH & Co.) gefertigt wurde, ist der Wärmefluss während der Abkühlung vorwiegend in Richtung der Metalloberflächen und damit eindimensional.

In Abb. 3.1 wird das Verfahrensschema eines schnellen Abkühl-experiments dargestellt, dessen Ablauf sich in drei Schritte unterteilen lässt:

1. Probenvorbereitung.
2. Aufheizen.
3. Abkühlen.

Während der gesamten Aufheiz- und Abkühlphase wird mit dem Miniaturthermoelement die Temperatur in der Polymerprobe gemessen.

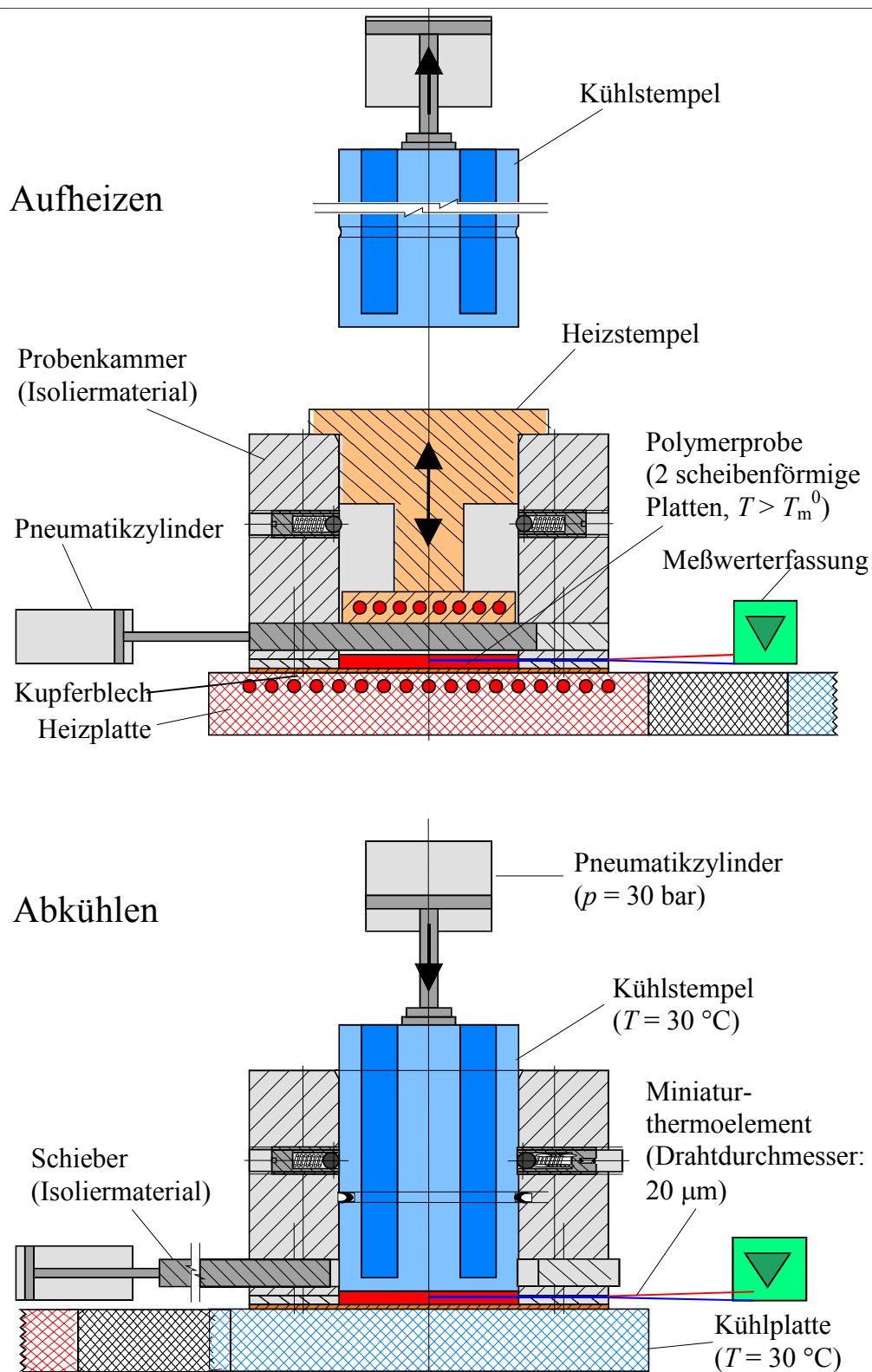


Abb. 3.1: Verfahrensschema eines schnellen Abkühllexperiments.

Probenvorbereitung

Die Polymerprobe besteht aus zwei Scheiben desselben Polymers mit einem Durchmesser von 40 mm und einer mit Spritzgießteilen vergleichbaren Gesamtdicke von etwa 2,7 mm. Ein Miniaturthermoelement wird zwischen die beiden Scheiben eingebettet. Durch die Dicke der

oberen Scheibe wird der Abstand des Thermoelements zum Kühlstempel vorgegeben. Scheiben mit Dicken größer als 1 mm bestehen aus gepressten oder spritzgegossenen Platten, dünnere Scheiben wurden aus extrudierten und kalandrierten Filmen ausgestanzt. Im Fall der glasfaserverstärkten Materialien kann aufgrund der Präparation davon ausgegangen werden, dass über die Gesamtdicke der Proben von 2,7 mm die Glasfasern eine isotrope Orientierungsverteilung aufweisen.

Aufheizen

Die Polymerprobe mit dem Thermoelement wird in eine Probenkammer eingebracht, die aus drei quadratischen Blöcken aus einem thermisch hochisolierenden Verbundwerkstoff (Material „GL“ der Firma Brandenburger Isoliertechnik GmbH & Co., Landau/Pfalz) mit einer zentralen Bohrung von 40 mm Durchmesser auf einem 1 mm dünnen Kupferblech besteht. Der unterste Block hat dabei die gleiche Dicke wie die untere Probenscheibe, um die empfindlichen Thermoelementdrähte gradlinig aus der Probenkammer zur Messwerterfassung führen zu können. Durch die Anordnung des Thermoelements entlang der Isothermen wird außerdem eine Verfälschung der Temperaturmessung durch Wärmeleitung im Thermoelement aufgrund von Temperaturgradienten entlang des Thermoelementdrahtes verhindert.

Die vier Bestandteile der Probenkammer werden verschraubt und auf eine Heizplatte gestellt. Direkt oberhalb der Polymerprobe befindet sich ein Schieber aus Isolierwerkstoff, der eine Abkühlung der Polymerprobe durch Konvektion und Strahlung bis zum Auftreffen des Kühlstempels in der Abkühlphase verhindert. Um Temperaturgradienten im Schieber und damit in der Polymerprobe in Richtung der zentralen Zylinderachse zu vermeiden, wird der Schieber zusätzlich von oben durch eine elektrische Heizung in einem Heizstempel erwärmt. In Abb. 3.2 ist die berechnete Temperaturverteilung in der Apparatur während der Heizphase ohne den Heizstempel dargestellt. Die Berechnung wurde mit einem kommerziellen Finite-Elemente-Programm unter Verwendung einer konstanten Temperatur in der Heizplatte und Wärmeabstrahlung an den Rändern des Isoliermaterials durchgeführt.

Die Probe wird bei einer Temperatur oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur des jeweiligen Polymers aufgeschmolzen. Es wurde angenommen, dass nach 15 Minuten die Temperaturverteilung in der Probe gleichmäßig und die Schmelze kristall- und keimfrei war. Während der Zeit zum Aufheizen erwärmt sich die Probenkammer aus Isoliermaterial wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffs „GL“ der Firma Brandenburger Isoliertechnik, Landau/Pfalz von 0,3 W/(m K) [26] im Mittel nur auf ca. 100 °C, wie Abb. 3.2 zu entnehmen ist. Die gespeicherte Wärmemenge ist wegen der niedrigen Wärmekapazität des Isoliermaterials von 0,866 J/(g K) [26] und einer Dichte von 2100 kg/m³ [26] sehr gering.

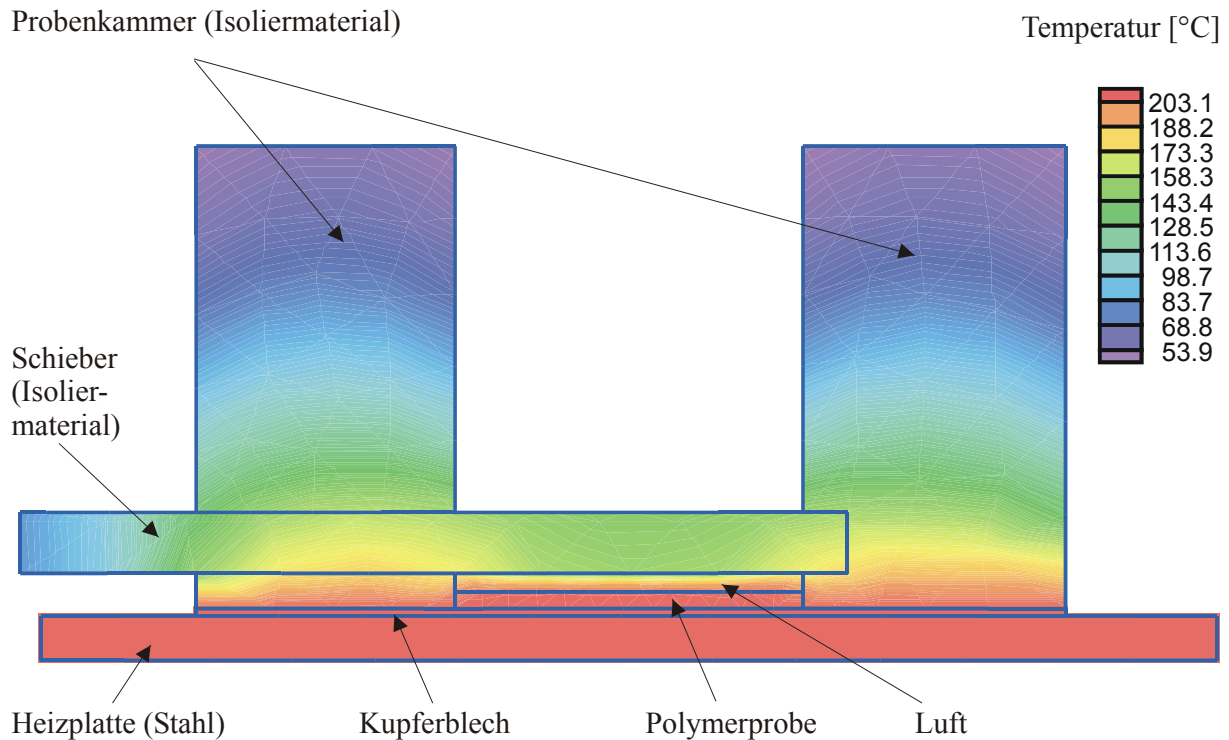


Abb. 3.2: Berechnete Temperaturverteilung am Ende der Aufheizphase ohne Heizstempel.

Abkühlen

Um die Polymerprobe abzukühlen, wird der Heizstempel entfernt und die Probenkammer mit geschlossenem Schieber auf Führungsschienen in eine Halterung über der Kühlplatte verschoben. Der Kühlstempel wird in die zylindrische Bohrung eingesetzt und nach dem Öffnen des Schiebers mit Hilfe eines Pneumatikzylinders auf die Probe gedrückt. Eine federnd gelagerte Mechanik ermöglicht es, dass erst kurz vor dem Auftreffen des Kühlstempels auf die Polymerschmelze die gesamte Probenkammer mit der Kühlplatte in Kontakt kommt. Auf diese Weise kühlt die Polymerprobe von oben und unten nahezu zeitgleich, mit einer maximalen Differenz von 1 s, ab. Um einen guten Wärmeübergang zwischen der Probe und den Metalloberflächen sicherzustellen, wird mit Hilfe des Pneumatikzylinders ein Druck von 30 bar in der Polymerprobe aufgebaut. Das Abformen der bei der spanenden Bearbeitung des Kühlstempels entstandenen konzentrischen Vertiefungen auf die Probenoberfläche belegt den intensiven Kontakt von Kühlstempel und Polymerprobe. Der Wärmefluss zwischen Stempel und Probenkammer wird durch die Verkleinerung der Kontaktfläche über das Einbringen von Nuten in den Stempel minimiert. Bei den durchgeführten Untersuchungen hat sich der Kupferstempel bis zum Ende des Experiments daher nur um ca. 7 K erwärmt.

Einflüsse auf die Temperaturmessung

Durch die Volumenausdehnung der Polymerprobe beim Aufschmelzen und die Deformation der Schmelze beim Auftreffen des Kühlstempels kann es zur Verschiebung des Thermoelements innerhalb der Probe kommen. Daher ist die Position der Messstelle x_{TE} im aufgeschmolzenen Probekörper nicht exakt für die ganze Zeitdauer des Experiments festgelegt. Allerdings ist schon in einer frühen Abkühlphase davon auszugehen, dass sich die Lage x_{TE}

des Thermoelements in der sehr hochviskosen Schmelze nicht mehr verändert. Nach Ablauf des Abkühl-experiments wird die Position x_{TE} des Thermoelements in der erstarrten Probe lichtmikroskopisch mit einer Genauigkeit von $\pm 70 \mu\text{m}$ gemessen. Hierzu wird zunächst mit einer Säge und dann mit einem Mikrotom Material von der scheibenförmigen Probe abgetragen und mit Auflicht im Mikroskop die Lage der Thermoelementdrähte bestimmt.

Geringe Abweichungen in der Ausgangsdicke der Probenscheiben und Leckagen beim Abkühlen unter Druck führen zu Schwankungen im Probekörpervolumen, das bis zu 5 % variiert. Daher sind die Masse wie auch die dazu proportionale Wärmemenge in der Probe bis auf 5 % konstant.

Beim Verschieben der Probenkammer von der Heiz- auf die Kühlplatte kann eine beginnende Abkühlung des 1 mm dicken Bodenblechs der Kammer durch Konvektion in der Luft nicht verhindert werden. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der Polymerschmelze führt allerdings dazu, dass sich diese Störung nicht sehr stark auf den Abkühlverlauf der oberen, kühlstempelnahen Probenschichten auswirkt, in der die Temperaturen gemessen werden. Auch der Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$, bei dem das Polymer in Kontakt mit beiden Metalloberflächen kommt, kann bei der Messung wegen der manuellen Handhabung nur bis auf einen Fehler von ca. 1,5 s genau bestimmt werden. Der Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ in der Auftragung der gemessenen Temperaturverläufe über der Zeit muss somit innerhalb dieser 1,5 s aus dem Beginn der Abkühlung, d.h. der Änderung der Temperatur, bestimmt werden.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Mit der im vorigen Kap. 3.2 beschriebenen Methode wurde die Temperatur in einer Polymerprobe im Abstand x vom Kühlstempel bei einem Druck von 30 bar während der schnellen Abkühlung von einer Anfangstemperatur T_A oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur des jeweiligen Polymers auf die Endtemperatur T_E gemessen. Die Ergebnisse der Versuche, die für verschiedene Abstände x bei sonst gleichen Parametern wiederholt wurden, sind in Abb. 3.3 und Abb. 3.4 für die vier Materialien Polypropylen, glasfaserverstärktes Polypropylen, Polybutylenterephthalat und glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat dargestellt.

Die allen Ergebnissen gemeinsame Charakteristik wird im Folgenden am Beispiel des in Abb. 3.3 wiedergegebenen Temperatur-Zeit-Verlaufs von Polypropylen beschrieben.

Befindet sich das Thermoelement wie in Versuch PP1 mit $x = 0,03 \text{ mm}$ direkt in der Nähe des Kühlstempels, sinkt die Temperatur innerhalb von einer Sekunde von der Anfangstemperatur $T_A = 214 \text{ °C}$ bis fast auf die Endtemperatur $T_E = 33 \text{ °C}$ ab. Dies entspricht lokalen Kühlgeschwindigkeiten von ca. 200 K/s, wie sie typisch für den Spritzgießprozess sind.

Wurde das Thermoelement in der Mitte der scheibenförmigen, etwa 2,7 mm dicken Polymerprobe appliziert, wie in Versuch PP17 mit $x = 1,26 \text{ mm}$, ist es gleich weit vom

Kühlstempel wie von der unteren Kühlplatte entfernt und befindet sich damit an dem Ort, von dem aus die Wärme wegen der isolierenden Wirkung des umgebenden Polymeren am langsamsten abfließt. Daher ändert sich die Temperatur in der Probenmitte in den ersten Sekunden nach dem Zeitpunkt, an dem Kühlstempel und -platte die Probe berühren, nicht. Die Temperatur erniedrigt sich dann mit einer Geschwindigkeit von nur 10 K/s, die um ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als am Probenrand. Es handelt sich zunächst um ein reines Wärmeleitungsproblem ohne Wärmequellen, was ganz deutlich daran zu erkennen ist, dass die Temperatur-Zeit-Kurve durch eine Eulersche Funktion beschrieben werden kann. Im Fall des Polypropylen wird nach einer Zeit von 15 s in der Probenmitte die Temperatur $T = 103\text{ °C}$ erreicht, bei der bei dieser Versuchsführung das Polymer in der Probenmitte kristallisiert. Die Temperatur bleibt dann für 2-3 s konstant, was offensichtlich daher rührt, dass die bei der Kristallisation frei werdende Wärme gerade vollständig an das umliegende Probenvolumen abgeführt werden kann und somit die innere Energie in dem betrachteten Volumenelement konstant bleibt. Nach der Zeit der Wärmeentstehung aufgrund von Kristallisation muss aus dem betrachteten Volumenelement in der Mitte der Probe nur noch die aus der Temperaturdifferenz zur Umgebung resultierende Wärmemenge abgeführt werden. Dies zeigt sich wieder deutlich in der Beschreibbarkeit der Temperatur-Zeit-Kurve durch eine Eulersche Funktion.

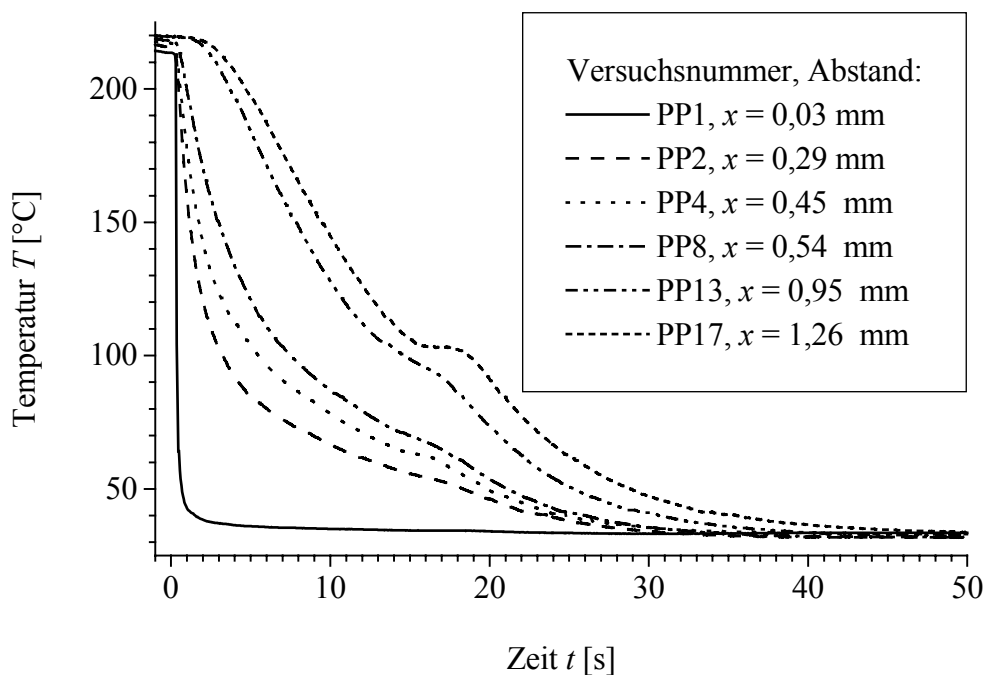


Abb. 3.3: Temperaturverläufe in Scheiben aus Polypropylen in verschiedenen Abständen x vom Kühlstempel.

Für Abstände x des Thermoelements zwischen den beiden Extremen am Probenrand und in der Probenmitte zeigen die Temperatur-Zeit-Verläufe zunächst eine schnellere Temperaturänderung als in der Probenmitte. Der Temperaturbereich, der der Kristallisation zugeordnet

wird, ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben und zeitlich ausgedehnter. Offensichtlich setzt bei Abständen nahe dem Rand die Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen als in der Probenmitte ein. Die größere zeitliche Ausdehnung des Bereichs, in dem sich die Temperatur nicht stark erniedrigt, ist sowohl auf die frei werdende Kristallisationswärme als auch auf den Wärmestrom aus der Probenmitte zurückzuführen.

Im Fall des Polypropylen ist die Polymerprobe bei diesen Versuchsbedingungen nach etwa 40 s vollständig auf unter 40 °C abgekühlt.

Dagegen zeigt Abb. 3.4, dass eine gleich dicke Probe aus Polybutylenterephthalat innerhalb von nur 30 s von der Anfangstemperatur $T_A = 257\text{ °C}$ auf die Endtemperatur $T_E = 35\text{ °C}$ abkühlt. Dies kann zunächst dadurch erklärt werden, dass eine geringere Wärmemenge aus der Probe aus Polybutylenterephthalat abgeführt werden muss, denn die Wärmekapazität des Polybutylenterephthalat ist, wie in Kap. 5.2 beschrieben, über den ganzen Temperaturbereich von 30 °C bis 260 °C geringer als im Polypropylen. Zudem sind sowohl der Kristallisationsgrad als auch die Kristallisationsenthalpie im Polybutylenterephthalat geringer als im Polypropylen, vgl. Tab. A.1.

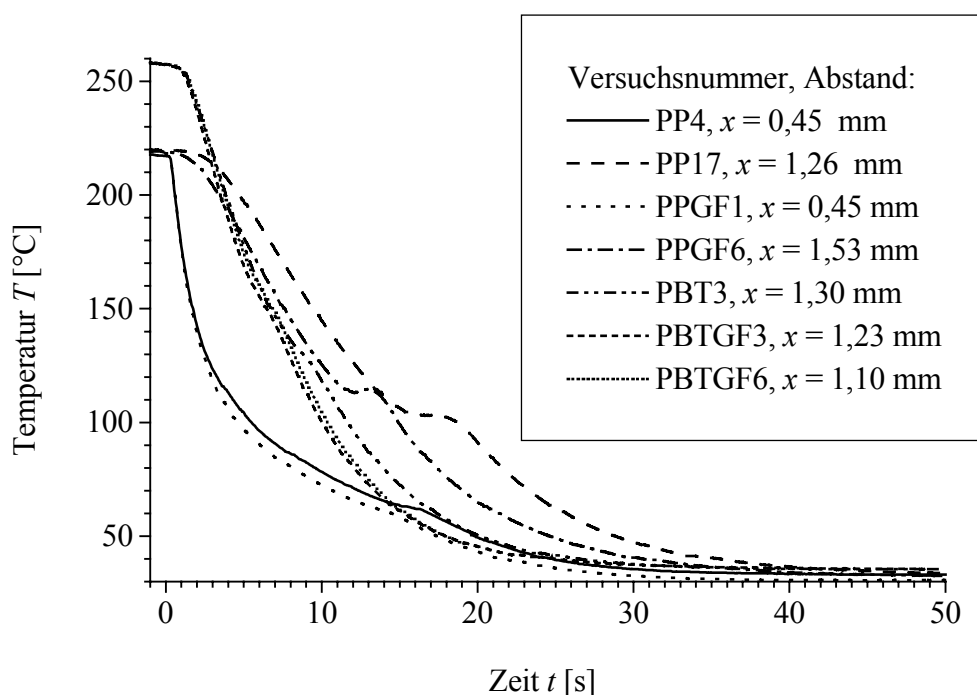


Abb. 3.4: Vergleich der Temperaturverläufe in Scheiben aus den vier Materialien in den Abständen x vom Kühlstempel.

Die mit Glasfasern verstärkten Polymere kühlen generell schneller von der Anfangs- auf die Endtemperatur ab als die jeweiligen unverstärkten Polymere. So wird in der Mitte einer Probe aus mit Glasfasern verstärktem Polypropylen die Temperatur $T = 50\text{ °C}$ ca. 5 s eher erreicht als in einem vergleichbaren Experiment in der Mitte einer Probe aus unverstärktem Polypropylen. In verstärktem Polybutylenterephthalat wird die Temperatur $T = 50\text{ °C}$ ca. 2 s

eher erreicht als in unverstärktem. Dies ist auf die wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit der zugegebenen Glasfasern zurückzuführen, vgl. Tab. A.2.

Die Temperatur- und Zeitbereiche, in denen in den vier Materialien die Kristallisation in der Mitte der Probe auftritt, können durch die Lage des Maximums der Zeitableitung der Temperatur-Zeit-Kurve genauer spezifiziert werden. Die Zeiten und Temperaturen, bei denen das Maximum im Kristallisationsbereich beobachtet wird, sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Material	Zeit t [s]	Temperatur T [°C]
PP	16,8	103
PP-GF30	12,6	114
PBT	8,8	130
PBT-GF30	6,2	153

Tab. 3.1: *Zeiten und Temperaturen beim maximalen Umsatz während der Kristallisation in der Probenmitte.*

Die glasfaserverstärkten Polymere kühlen nicht nur schneller ab als die unverstärkten, sondern man erkennt, dass das Maximum der Zeitableitung der Temperatur-Zeit-Kurve und damit der maximale Umsatz während der Kristallisation zeitlich eher und bei höheren Temperaturen auftreten. Dabei ist nicht verwunderlich, dass die Kristallisation eher einsetzt, denn die Probe kühlt schneller ab und erreicht damit eher den Bereich der maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Dass die Kristallisation aber bei höheren Temperaturen beobachtet wird, kann bei gleicher Kristallwachstumsgeschwindigkeit in verstärktem und unverstärktem Material nur auf eine höhere Keimdichte im verstärkten Material zurückgeführt werden.

3.4 Charakterisierung der Proben

Nach der Durchführung der Experimente in der Vorrichtung zur schnellen Abkühlung wurden die Proben entnommen und mit der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) sowie der Polarisationsmikroskopie auf die Verteilung des Kristallisationsgrads und der Sphärolithgröße untersucht.

Mit der Röntgenweitwinkelstreuung wurde in einem Diffraktometer der Firma Bruker-AXS (Siemens D500) in Bragg-Brentano-Geometrie die gestreute Intensität I als Funktion des Streuwinkels 2θ gemessen. Die Eindringtiefe der reflektierten und im Detektor registrierten Röntgenquanten beträgt dabei etwa 0,52 mm in Polypropylen und 0,20 mm in Polybutylenterephthalat bei einer Abschwächung der gestreuten Intensität auf den e -ten Teil. Die Netzebenen, an denen Bragg-Reflexion auftritt, werden mit den Millerschen Indizes hkl indiziert und den kristallographischen Phasen zugeordnet, deren Daten für die Polymere Polypropylen und Polybutylenterephthalat in Anhang A tabelliert sind.

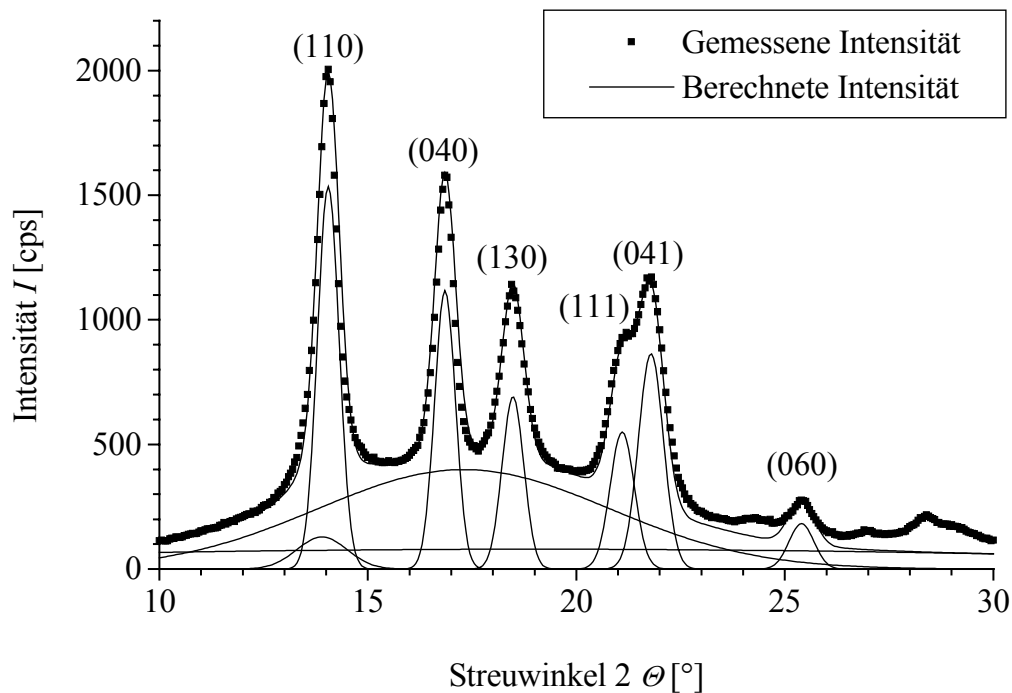


Abb. 3.5: Röntgenbeugungsdiagramm für eine Abkühlprobe aus Polypropylen mit Indizierung und berechneter Intensität.

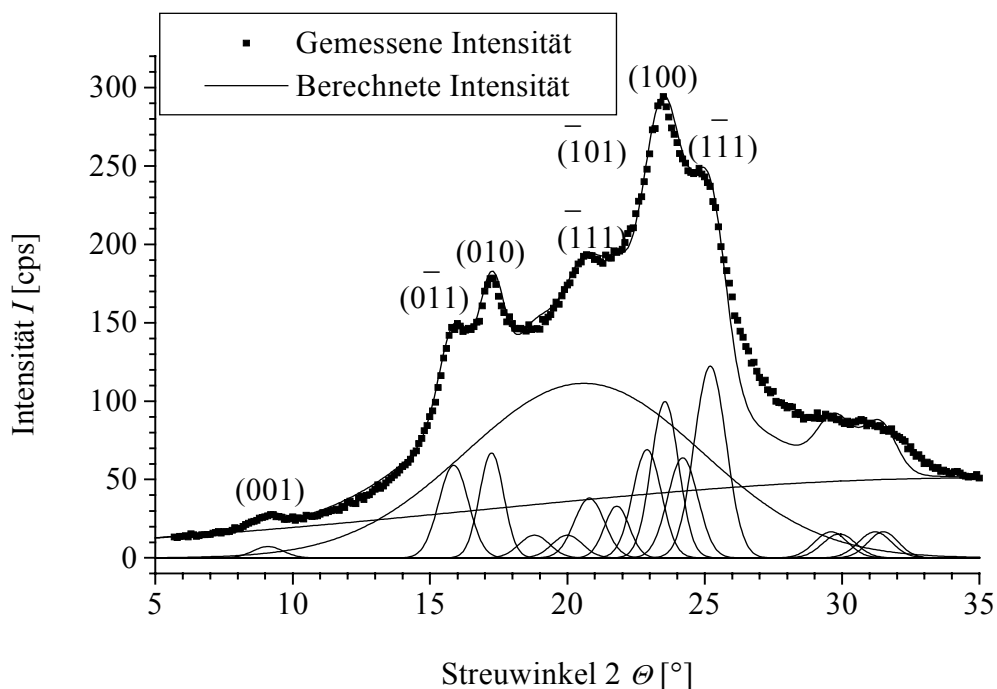


Abb. 3.6: Röntgenbeugungsdiagramm für eine Abkühlprobe aus Polybutylterephthalat mit Indizierung und berechneter Intensität.

In Abb. 3.5 und Abb. 3.6 sind die Ergebnisse dieser Messungen an repräsentativ ausgewählten Proben aus Polypropylen und Polybutylterephthalat dargestellt. Zur Bestimmung einer möglichen Indizierung wurden die Reflexe und der amorphe Halo durch Gaußfunktionen angenähert, die in den Abb. 3.5 und Abb. 3.6 zusätzlich gezeigt werden. Aus den bekannten

kristallographischen Daten [27, 28] wurden die Netzebenenabstände und hieraus die Beugungswinkel bei der verwendeten $Cu_{K\alpha}$ -Wellenlänge mit Hilfe der Bragg-Gleichung berechnet. Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Winkeln der Beugungsreflexe lässt bei beiden Materialien eine eindeutige Zuordnung aller auftretenden Reflexe zu der jeweiligen α -Phase zu.

Ein weiteres Röntgenbeugungsexperiment an Polypropylen mit einem ortsauflösenden Detektor, mit dem die gebeugte Intensität für die drei Reflexe (110), (040) und (130) für alle Orte entlang der Zylinderachse bestimmt wurde, zeigt keine Änderung der Intensitäten vom Rand zur Probenmitte [29]. Somit kann angenommen werden, dass die Abkühlproben aus Polypropylen nur aus Kristallen der α -Phase bestehen.

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen erhält man zusätzlich eine Aussage zur kleinsten Sphärolithgröße und damit zur maximalen Keimdichte, denn die Halbwertsbreite der Reflexe lässt Rückschlüsse auf die mittlere Dimension der Kristalle, in diesem Fall einer Lamelle, zu [30]. Mit der Scherrer-Gleichung [31]:

$$L_{hkl} = \frac{\lambda \cdot 57,3}{FWHM_{hkl} \cdot \cos(\Theta)}, \quad (3.1)$$

wird aus der Halbwertsbreite $FWHM_{hkl}$ die mittlere Ausdehnung des Kristalls L_{hkl} senkrecht zur Netzebene hkl berechnet. Dabei ist $\lambda = 0,154$ nm die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

Sowohl für Polypropylen als auch für Polybutylenterephthalat ist die c -Achse der Elementarzelle senkrecht zu den Hauptwachstumsrichtungen der Lamelle und parallel zur Dickenrichtung der Lamelle. Daher entspricht die mittlere Ausdehnung in $(00l)$ -Richtung der Lamellendicke, während die Lamellenlänge und -breite mit dem Mittelwert aus den Ausdehnungen in $(hk0)$ -Richtung identifiziert werden können. Nimmt man an, dass der Radius des kleinsten Sphärolithen gerade der Länge einer Lamelle entspricht, kann das minimale Sphärolithvolumen und, als dessen Kehrwert, die maximale Keimdichte berechnet werden. Die so erhaltene Abschätzung für die maximale Keimdichte in den Proben der schnellen Abkühlvorrichtung ist in Tab. 3.2 tabelliert.

Die aus der Weitwinkelröntgenstreuung erhaltenen Sphärolithdichten sind wesentlich größer als Dichten, die von Eder und Janeschitz-Kriegl [32] sowie von van Krevelen [42] für Polypropylen und Polyethylenterephthalat gefunden wurden. Da zur Verbreiterung der Reflexe nicht nur die geringe Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche beiträgt, geben die berechneten Sphärolithdichten sicher die obere Grenze dessen wieder, was im Experiment zu erwarten ist.

Eigenschaft	Polypropylen					Polybutylenterephthalat		
Reflexe (<i>hkl</i>)	(110)	(040)	(130)	(111)	(041)	(001)	(010)	(100)
Exp. Streuwinkel [°]	14,05	16,85	18,48	21,10	21,79	9,00	17,20	23,70
Halbwertsbreite $FWHM_{hkl}$ [°]	0,26	0,25	0,26	0,29	0,30	0,55	0,44	0,50
Länge in Richtung (<i>hkl</i>) [nm]	34,2	35,7	34,2	30,9	30,0	16,1	20,3	18,0
Max. Lamellenlänge [nm]	50					27		
Sphärolithvolumen [m ³]	$5,2 \cdot 10^{-22}$					$8,2 \cdot 10^{-23}$		
Sphärolithdichte [1/m ³]	$1,9 \cdot 10^{21}$					$1,2 \cdot 10^{22}$		

Tab. 3.2: Daten für die Berechnung der maximalen Sphärolithdichte.

Mit der Polarisationsmikroskopie wurde eine maximale Sphärolithgröße bestimmt und qualitativ die Sphärolithgrößenverteilung in den Proben untersucht.

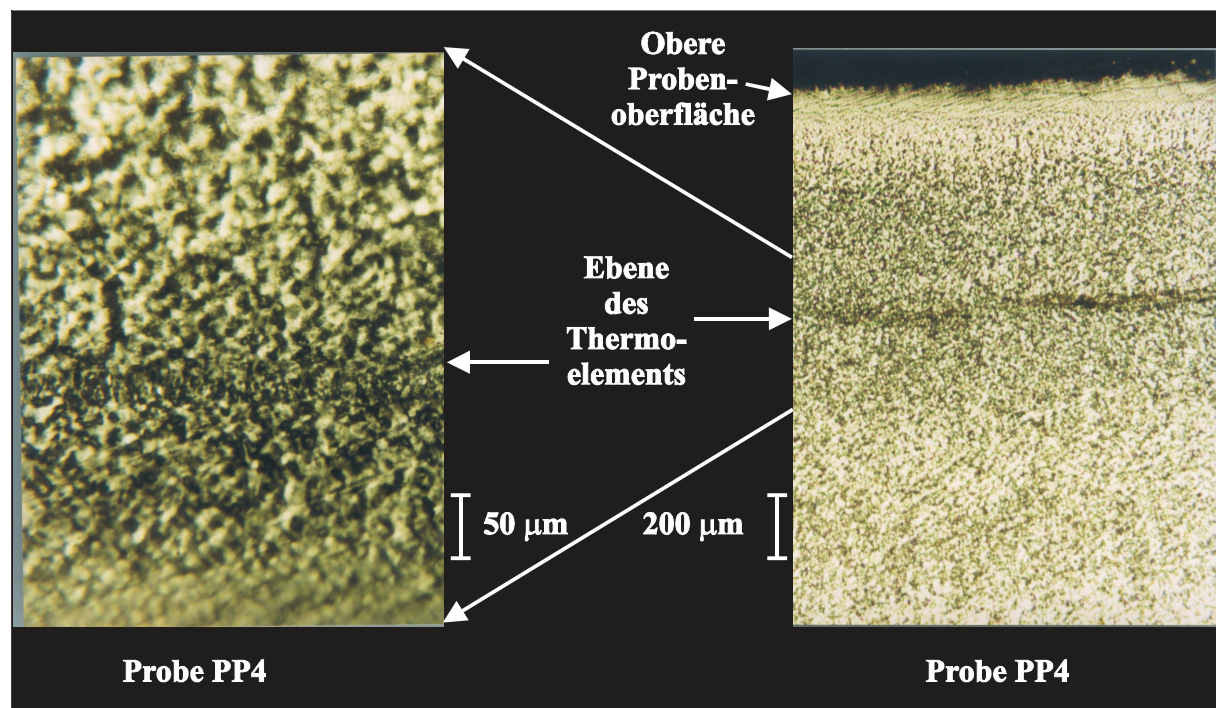


Abb. 3.7: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von zwei Abkühlproben aus Polypropylen.

In Abb. 3.7 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen von zwei Proben aus Polypropylen nach ihrer Entnahme aus der Abkühlvorrichtung dargestellt. Die Überblicksaufnahme in der rechten Bildhälfte belegt, dass die Probe homogen mit Sphärolithen ausgefüllt ist. Zum Rand der Probe hin werden die sichtbaren Strukturen kleiner und damit die Sphärolithdichte größer. Wie links in der Abb. 3.7 zu sehen ist, erhöht sich auch in der Ebene des Thermoelements zwischen der unteren und der oberen Probenhälfte (vgl. Kap. 3.2) die Sphärolithdichte, allerdings näherungsweise nur um einen Faktor zwei bis vier. In einem etwa 200 µm dicken Bereich direkt an der oberen Probenoberfläche, an der die Probe Kontakt zum Kühlstempel

gehabt hat, ist keine Struktur zu erkennen. Da aber amorphe Bereiche in einer polarisationsmikroskopischen Aufnahme dunkel sind, muss auch hier die Probe kristallin sein. Aus Aufnahmen mit einer höheren Vergrößerung wird für reines Polypropylen ein maximaler Sphärolithdurchmesser von etwa $40\text{ }\mu\text{m}$ in den Abkühlproben abgeschätzt, der zu einer minimalen Sphärolithdichte von $1 \cdot 10^{13}\text{ 1/m}^3$ führt. Dies entspricht Werten die von Eder und Janeschitz-Kriegl [32] sowie von van Krevelen [42] gefunden wurden.

Wie in Abb. 3.8 dargestellt, weisen die Proben aus Polybutylenterephthalat prinzipiell die gleichen Strukturen wie die aus Polypropylen auf. Die Morphologie unterscheidet sich aber in zwei Punkten von der in Polypropylen: der Sphärolithgrößenverteilung und der Struktur am oberen Probenrand.

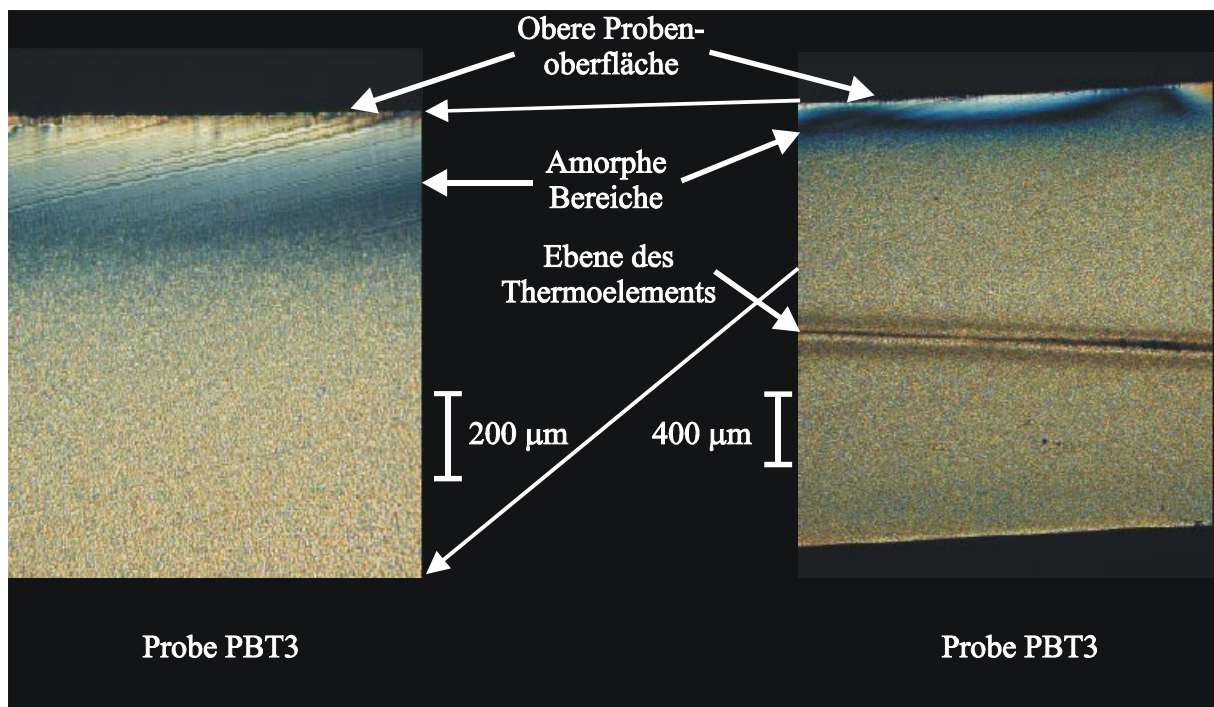


Abb. 3.8: *Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer Abkühlprobe aus Polybutylenterephthalat.*

In der Übersichtsaufnahme in der rechten Bildhälfte der Abb. 3.8 erkennt man, dass die Sphärolithgrößenverteilung über den ganzen Probenbereich annähernd konstant ist. Nur in der Ebene des Thermoelements und am oberen Probenrand gibt es Abweichungen hiervon. In der linken Bildhälfte der Abb. 3.8 ist der Bereich am oberen Probenrand vergrößert dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es einen ca. $200\text{ }\mu\text{m}$ breiten Bereich gibt, in dem die Probe schwarz erscheint und daher amorph ist. An den amorphen Bereich schließt sich eine ca. $100\text{ }\mu\text{m}$ breite Zone an, in der die amorphe in die semikristalline Struktur übergeht.

Der maximale Sphärolithdurchmesser wurde aus Aufnahmen mit höherer Vergrößerung zu $5\text{ }\mu\text{m}$ abgeschätzt. Hieraus ergibt sich eine minimale Sphärolithdichte von $2 \cdot 10^{15}\text{ 1/m}^3$. Dieser Wert ist um einen Faktor 200 größer als die Sphärolithdichte in den Abkühlproben aus

Polypropylen. Auch die maximale Sphärolithdichte in den Abkühlproben aus Polybutylenterephthalat ist größer als in denen aus Polypropylen, allerdings nur um einen Faktor 10. Dies rührt von der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle aus Polybutylenterephthalat her.

Die hier beobachteten Sphärolithgrößen bzw. -dichten werden in Kap. 4.2 und bei dem Vergleich der berechneten mit den gemessenen Temperatur-Zeit-Verläufen in Kap. 7 eingehender diskutiert.

4 Kristallisation

4.1 Einleitung

Die Kristallisation in Polymeren ist von grundlegender Bedeutung für Verarbeitungsprozesse und fand vor 15 Jahren erstmals Eingang in die Prozesssimulation. Bei semikristallinen Polymeren sind die Produkteigenschaften direkt an die Morphologie in den Bauteilen und damit an den Produktions- und Kristallisationsprozess gekoppelt. Die Kristallisation wird bei den typischen Verarbeitungsprozessen wie Faserspinnen, Spritzgießen und Extrudieren durch große Kühlgeschwindigkeiten, hohe Drücke sowie große Scher- und Dehnraten beeinflusst. In dieser Arbeit wird der Einfluss der großen Kühlgeschwindigkeiten sowie hoher Drücke auf die Kristallisation untersucht.

Es gibt eine Fülle von Literatur zur Kristallisation [4, 13, 33, 42, 43], denn die Untersuchungen wurden erstens oft für neu entwickelte Polymere oder Polymerblends und zweitens jeweils für die typischen Verarbeitungsprozesse durchgeführt. Bei den Verfahren Faserspinnen, Spritzgießen und Extrudieren variiert die Gewichtung der Einflüsse der Prozesse auf die Kristallisation. Drittens wurden mehrere Theorien zur Beschreibung der Kristallisation entwickelt, die vereinfachende Annahmen enthalten, die nur für bestimmte Prozesse gelten oder notwendigerweise zur Bestimmung empirischer Parameter nach speziellen Vorschriften führen. Eder *et al.* [12, 13, 32] geben einen sehr guten Überblick über die Modellierung der Kristallisation von Polymeren.

Üblicherweise wird die Kristallisation als Abfolge dreier stochastischer Prozesse betrachtet:

1. Keimbildung, die das Auftreten von Startpunkten für die Kristallisation in Raum und Zeit beschreibt.
2. Wachstum, das die Raumausfüllung ausgehend von diesen Kristallisationszentren beschreibt.
3. Perfektionierung oder sekundäre Kristallisation, die zur Umwandlung der bestehenden Strukturen führt.

In dieser Arbeit werden nur die Prozesse Keimbildung und Wachstum betrachtet. Dies ist sinnvoll, da die Glastemperaturen der betrachteten Polymere Polypropylen und Polybutylenterephthalat in der Nähe der Raumtemperatur liegen, so dass nach der schnellen Abkühlung auf Raumtemperatur die mit Kettenbewegungen verbundenen Prozesse extrem verlangsamt sind. Daher dauert die Perfektionierung der Strukturen um Größenordnungen länger als die Keimbildung und das Wachstum, was eine getrennte Betrachtung der Prozesse ermöglicht.

Bei der Zusammenstellung des Kristallisationsmodells wird ein Ansatz verfolgt, bei dem prozesstechnisch relevante Größen wie die Temperatur und der Druck in die Gleichungen eingehen. Spezielle Phänomene wie die Transkristallisation, die Ausbildung verschiedener Phasen oder das anisotrope Wachstum von Sphärolithen in Temperaturgradienten werden nur berücksichtigt, soweit ein erheblicher Einfluss auf die Kristallisationskinetik oder die Ausbildung der Temperaturverteilung zu erwarten ist.

Zwar sind offensichtlich große Temperaturgradienten mit der schnellen Abkühlung, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, verbunden. Da aber in jedem Fall nur sehr kleine Sphärolithe mit Durchmessern bis zu 40 μm für Polypropylen und 5 μm für Polybutylenterephthalat (vgl. Kap. 3.4) beobachtet wurden, wird die Temperatur über den Durchmesser eines Sphärolithen als konstant angenommen. Daher kann anisotropes Wachstum von Sphärolithen in Temperaturgradienten vernachlässigt werden.

Nach der Definition des Begriffs Kristallisationsgrad werden in Kap. 4.2 und in Kap. 4.3 die Prozesse Keimbildung und Wachstum beschrieben. In Kap. 4.4 werden die im Simulationsprogramm verwendeten Gleichungen für die zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrads in ruhenden Schmelzen nach der Theorie von Kolmogoroff [1] hergeleitet. In Kap. 4.5 wird der Einfluss des Drucks auf die Kristallisation näher betrachtet und die in Kap. 4.4 hergeleiteten Gleichungen entsprechend modifiziert.

Kristallisationsgrad

Zur Beschreibung der Kristallisation benötigt man ein Maß für den Kristallisationsgrad. Für vollständig kristallisierbare Stoffe kann der Kristallisationsgrad als Volumenanteil der kristallinen Phase definiert werden. Da Polymere allerdings praktisch nie vollständig kristallisieren, hat Mandelkern [33] vorgeschlagen, als Kristallisationsgrad ξ das Verhältnis des Volumenanteils der kristallinen Phase V_c zum größtmöglichen Volumenanteil V_∞ , der für ein gegebenes Polymer nach unendlich langer Zeit erreichbar ist, zu definieren:

$$\xi = \frac{V_c}{V_\infty}. \quad (4.1)$$

Methoden zur experimentellen Bestimmung des Kristallisationsgrads werden zum Beispiel in [33, 43] angegeben. Die unvollständige Kristallisation spiegelt sich in den Strukturen wider, die auf verschiedenen Größenskalen in Polymeren gefunden werden. Beispiele hierfür sind in Abb. 4.1 dargestellt. Aus Gründen der Einfachheit wird diese Struktur durch ein Zweiphasenmodell unter Vernachlässigung von Übergangsschichten approximiert [32]. Ebenfalls nicht berücksichtigt wird ein im Vergleich mit einer Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht anderes Verhalten der amorphen Bereiche zwischen den Lamellen.

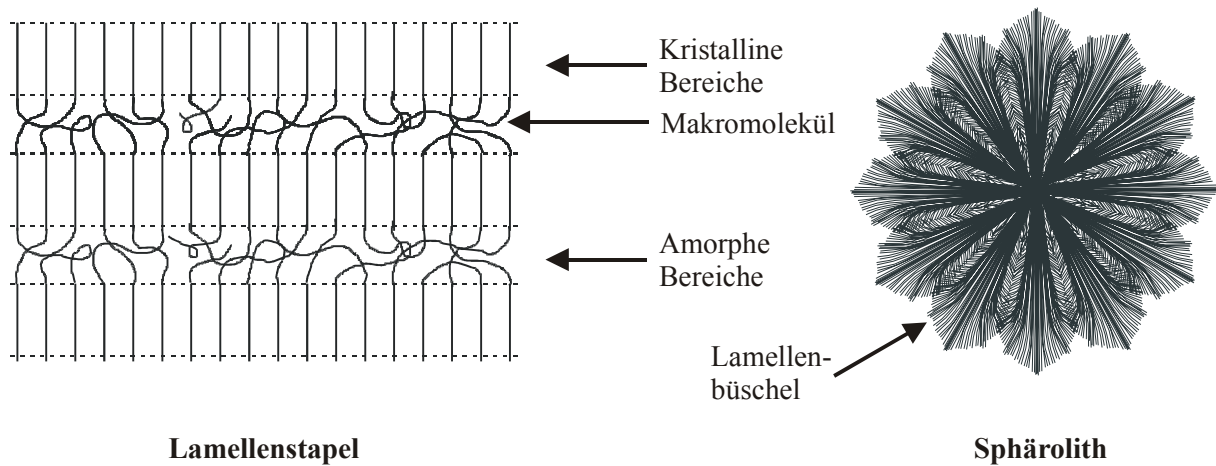


Abb. 4.1: Beispiele für Strukturen in semikristallinen Polymeren.

Bei der Betrachtung spezifischer Volumina und der Wärmeströme im Differentialkalorimeter ist es sinnvoll, neben der Definition nach Gl. (4.1) einen Massenanteil M_c der kristallinen Phase zu definieren:

$$M_c = \frac{v_a - v_s}{v_a - v_c}, \quad (4.2)$$

mit den spezifischen Volumina v_a und v_c der amorphen und der kristallinen Phase und dem spezifischen Volumen v_s des semikristallinen Polymers.

Der Volumenanteil V_c der kristallinen Phase ist mit dem Massenanteil M_c über die Dichten des Kristalls ρ_c und des semikristallinen Polymers ρ_s verknüpft:

$$V_c = M_c \frac{v_c}{v_s} = M_c \frac{\rho_s}{\rho_c}. \quad (4.3)$$

4.2 Keimbildung

4.2.1 Grundlagen

Entstehen wachstumsfähige Keime, so spricht man von der Primärkeimbildung. Im Allgemeinen unterscheidet sich der Keimbildungsprozess innerhalb eines Volumens von dem an einer Oberfläche. Die Keimbildung im Volumen aufgrund von Dichtefluktuationen wird homogene Keimbildung genannt, während die so genannte heterogene Keimbildung an der Oberfläche zu anderen Phasen auftritt. Dies sind z. B. die Grenzflächen zu anderen Phasen wie dem Kupferstempel der Abkühlvorrichtung oder den Glasfasern in den verstärkten Polymeren [34]. Übersteigt die Keimdichte an diesen Oberflächen jene im Volumen, kann Transkristallisation [35] beobachtet werden. Wie die Abb. 3.7 und Abb. 3.8 belegen, konnte

bei den Versuchen in der Vorrichtung zur schnellen Abkühlung an der Grenzfläche zum Kupferstempel („Obere Probenoberfläche“) keine transkristalline Schicht mit einer Dicke größer als 20 μm nachgewiesen werden.

In der Praxis besteht die andere Phase oft aus im Volumen dispergierten Verunreinigungen wie Katalysatormolekülen und Oligomeren oder Nukleierungsmitteln, die nicht zur Transkristallisation, sondern zu einer wesentlich höheren Keimdichte führen [36], als durch die homogene Keimbildung verursacht. Dies wurde im Fall des mit Ruß gefüllten Polypropylens bei der in Kap. 7.4 diskutierten Kristallisation unter Druck beobachtet. Ebenso wie Ruß wirken Glasfasern keimbildend. Der Einfluss der Glasfasern auf die Kristallisation von Polypropylen und Polybutylenterephthalat wird sowohl bei der schnellen Abkühlung als auch bei der Kristallisation unter Druck beobachtet und daher in Kap. 7.3 und in Kap. 7.4 diskutiert.

Wegen der nicht nachweisbaren Transkristallisation wird in dieser Arbeit nicht auf die Unterschiede der Keimbildung im Polymervolumen und an seinen äußeren und inneren Grenzen (z. B. Glasfasern) eingegangen, sondern eine auf das Volumen bezogene, effektive Keimbildungsrate für die Primärkeime angenommen.

Ist die Oberfläche die Grenzfläche zur bereits ausgebildeten kristallinen Phase, spricht man von Sekundärkeimbildung. Sie führt zum Wachstum der Kristalle, welches in Kap. 4.3 diskutiert wird.

Neben der Unterscheidung in homogene und heterogene Kristallisation wird im Allgemeinen zwischen thermisch aktivierter und nicht thermisch aktivierter Keimbildung differenziert. Ist die Keimbildung nicht thermisch aktiviert, spricht man von der athermischen Keimbildung. Im Fall der athermischen Keimbildung ist die Zahl der Keime und der wachsenden Kristalle konstant. Ein Beispiel hierfür ist die Kristallisation aus der Schmelze, in der noch Kristalle aus einer vorangegangenen Kühlphase existieren. Da vor Beginn aller Experimente die Schmelze für ca. 15 min auf Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur erwärmt wurde, wird davon ausgegangen, dass sich die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht befand und keine Keime in ihr existierten. Daher wird dieser Fall der athermischen Keimbildung hier nicht betrachtet. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass die Glasfasern oder der Ruß zu einer athermischen Keimbildung führen. Dies wird in Kap. 7 diskutiert.

Durch die Keimbildung wird der Aufbau des Kristalls festgelegt. Bei Polymeren wird in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen das Auftreten verschiedener Phasen beobachtet [37]. In dieser Arbeit wurde in Proben, die aus ruhenden Schmelzen bei Drücken bis 400 bar kristallisierten, jedoch durchweg die thermodynamisch stabile α -Phase gefunden.

4.2.2 Keimentstehung und Keimbildungsrate

Der Keimbildungsprozess ist stochastischer Natur und kann mathematisch durch die Theorie der Punktprozesse beschrieben werden, bei der jedem Punkt im vierdimensionalen Orts-Zeit-Raum ein Wahrscheinlichkeitsmaß für die Entstehung eines Keims zugewiesen wird [38]. Im einfachsten Fall wird hierfür die Poissonverteilung gewählt [32].

Wenn $N(A)$ die Anzahl der Punkte in einer Menge A von Punkten des vierdimensionalen Zustandsraumes X ist und $\mathcal{P}(B)$ die Eintrittswahrscheinlichkeit für ein Ereignis B angibt, dann wird der Poissonprozess mit der Intensität Λ definiert durch:

$$\Psi(\{N(A_i) = n_i \quad \text{für } i = 1, \dots, m\}) = \prod_{i=1}^m \frac{\Lambda(A_i)^{n_i}}{n_i!} e^{-\Lambda(A_i)}, \quad (4.4)$$

mit den ganzen Zahlen $m > 1$, den disjunkten Mengen A_1, \dots, A_m des Zustandsraums X und mit den nicht negativen ganzen Zahlen n_1, \dots, n_m . Für stochastisch unabhängige Raum- und Zeitkoordinaten faktorisiert die Intensität Λ :

$$\Lambda([x, x + dx] \times [y, y + dy] \times [z, z + dz] \times [t, t + dt]) = f(\vec{x}) \cdot \alpha(t) d\vec{x} dt. \quad (4.5)$$

Im Fall räumlich homogener Keimbildung ist die Wahrscheinlichkeit für die Keimentstehung für alle Orte gleich, $f(\vec{x}) = \text{const}$. Die Zeitabhängigkeit der Keimentstehung wird durch die Keimbildungsrate $\alpha(t)$ gegeben. Nicht alle der potentiellen Keime können aber auch in der Realität existieren, da ihr Entstehungsort in bereits kristallisiertem Gebiet liegen kann. Daher ist die Zahl der entstandenen Sphärolithe eine untere Grenze für die Zahl der potenziellen Keime.

Ist die Keimbildung ein thermisch aktivierter Prozess, hängt die Keimbildungsrate $\alpha(t)$ von der Temperatur $T(t)$ ab [40]. Die Primärkeimbildungsrate, die im Folgenden mit $\dot{N}(T(t))$ bezeichnet wird, wird dann durch folgende Gleichung gegeben [42]:

$$\dot{N}(T) = \dot{N}_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_n^*}{kT}\right). \quad (4.6)$$

Der erste Exponentialterm beschreibt den Transport eines Moleküls zur Phasengrenze amorph-kristallin, für den die Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Aktivierungsenergie E_D sinkt. Der zweite Exponentialterm beschreibt die treibende Kraft auf Grund des Gewinns ΔG_n^* an freier Energie bei der Bildung eines n -dimensionalen Keims. \dot{N}_0 ist ein Vorfaktor und k die Boltzmann-Konstante.

Für Polypropylen gibt es Untersuchungen von Eder und Janeschitz-Kriegl [13], in denen eine lineare Zunahme der Sphärolithzahl um drei Größenordnungen mit abnehmender Kristallisationstemperatur von $1 \cdot 10^{11}$ Sphärolithe bei 127 °C auf $1 \cdot 10^{14}$ Sphärolithe bei 100 °C gefunden wird.

Für Polybutylenterephthalat sind keine Arbeiten zur Untersuchung der Keimbildung bekannt, so dass wieder das Verhalten von Polyethylenterephthalat als Vergleich dient.

Van Krevelen [42] geht aufgrund seiner Untersuchungen davon aus, dass für Polypropylen und Polyethylenterephthalat die Dichte der beim Abkühlen aus der Schmelze kristallisierten Sphärolithe in der Größenordnung $3 \cdot 10^{12} \text{ 1/m}^3$ liegt. Interessanterweise scheint diese Dichte für Polyethylenterephthalat unabhängig von der Kristallisationstemperatur zu sein [13].

In der Literatur finden sich somit keine verlässlichen Angaben zu der volumenbezogenen Keimbildungsrate oder zu den Parameter in Gl. (4.6). Die Bestimmung der Parameter im Rahmen dieser Arbeit ist nicht zielführend und kann ebenso wenig potentiellen Anwendern von Programmen zur Spritzgießsimulation, die auf den hier entwickelten Modelle beruhen, zugemutet werden. Daher bleibt die Keimbildungsrate die einzige nicht durch Messungen bestimmbare Größe in diesem Modell. Sie wird durch eine empirische Gleichung beschrieben. Deren Parameter werden dadurch festgelegt, dass einerseits die berechneten Temperaturen mit den experimentell bestimmten übereinstimmen müssen und andererseits die aus der Keimbildungsrate berechneten Sphärolithdichten die in den Proben gemessenen Dichten approximieren müssen.

Um die thermische und die athermische Keimbildung durch eine Gleichung mit möglichst wenigen Parametern beschreiben zu können, wird die Gaußfunktion zur Formulierung der volumenbezogenen Keimbildungsrate gewählt:

$$\dot{N}(T) = \frac{A_N}{\sqrt{2\pi B_N^2}} \cdot \exp\left(-\frac{(T - T_C)^2}{2 B_N^2}\right). \quad (4.7)$$

Durch eine enge Verteilung bei Temperaturen nahe der Gleichgewichtsschmelztemperatur kann wie im Fall der athermischen Keimbildung eine konstante Keimzahl vorgegeben werden. Eine breite Verteilung bei Temperaturen um die Glasstemperatur beschreibt die thermische Keimbildung und führt zu Sphärolithdichten, wie von Eder und Janeschitz-Kriegl [13] beobachtet.

4.2.3 Keimbildung an Glasfasern und Ruß

Enthält ein Polymer Fremdstoffe oder wird ihm ein so genanntes Nukleierungshilfsmittel zugegeben, wird die Keimbildung verstärkt oder auch die Ausbildung bestimmter Phasen bevorzugt.

Von Polypropylen ist bekannt [39], dass durch den Zusatz von organischen Nukleierungshilfsmitteln die Zahl der Keime um drei Größenordnungen steigen kann und damit beim nichtisothermen Abkühlen die Kristallisation bei um bis zu 17 K höheren Temperaturen auftreten kann. Die verwendeten Polymere enthalten keine Nukleierungshilfsmittel. Das

Hostacom G3N01 hat allerdings einem Rußmassenanteil von 2,1 % und Ruß wirkt wie jeder Zusatz nukleierend, auch wenn es kein ausgesprochenes Nukleierungshilfsmittel ist [18].

Der Zusatz von Glasfasern führt ebenso zur Erhöhung der Keimdichte [36]. Es kann auch Transkristallisation an der Faseroberfläche beobachtet werden [35]. Untersuchungen von Manchado *et al.* [34] zeigen, dass die Keimbildung an der Faseroberfläche mit steigender Unterkühlung stärker ausgeprägt ist. Die Autoren finden eine Sphärolithdichte von $N \approx 0,847 \cdot 10^{13}$ bis $1,62 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}^3$ in unverstärktem und $N \approx 0,335 \cdot 10^{14}$ bis $1,1 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}^3$ in verstärktem Polypropylen, das im Temperaturbereich von 125 °C bis 132 °C kristallisierte. Somit ist die Keimdichte im verstärkten Polypropylen 4 bis 7 mal größer als im unverstärkten.

Für Polybutylenterephthalat sind keine systematischen Untersuchungen des Einflusses von Glasfasern auf die Kristallisation bekannt.

4.3 Wachstum

Das Kristallwachstum in Polymeren ist ein Prozess, bei dem Teile von Makromolekülen die Phasengrenze zwischen amorpher und kristalliner Phase überschreiten und zum weiteren Aufbau des Kristalls beitragen, der in ruhenden Schmelzen in aller Regel eine Lamelle ist. Die Anlagerungsgeschwindigkeit wird dabei bestimmt durch die Diffusion der Moleküle zu der Grenzfläche und durch die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich dort an den existierenden Kristall anlagern. Letzteres ist ein stochastischer Prozess, der wieder durch einen Keimbildungsprozess, die so genannte Sekundärkeimbildung, beschrieben werden kann [40].

Das Kristallwachstum wird in dem Temperaturintervall zwischen der Glasstemperatur T_g^0 und der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 beobachtet, wobei bei der Temperatur T_{\max} in der Nähe der Intervallmitte die maximale Wachstumsgeschwindigkeit G_{\max} erreicht wird. An den Intervallgrenzen geht die Wachstumsgeschwindigkeit G gegen Null [41, 42], da bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur keine Sekundärkeimbildung stattfindet und bei der Glasstemperatur die Anlagerungsgeschwindigkeit gegen Null geht.

Abb. 4.2 zeigt die Universalität dieses Verhaltens anhand einer Masterkurve für die Wachstumsgeschwindigkeit, die Messungen an acht Polymeren zusammenfasst [41]. Allerdings untersuchten Gandica und Magill [41] weder Polypropylen noch Polybutylenterephthalat. Wie der Abb. 4.2 zu entnehmen ist, kann sich der Wert für die Wachstumsgeschwindigkeit für kleine Temperaturänderungen um Größenordnungen unterscheiden. Im Fall von Polypropylen mit $T_m^0 = 187 \text{ °C}$ und $T_{VF} = -53 \text{ °C}$ ändert sich die Wachstumsgeschwindigkeit G um einen Faktor 100, wenn die reduzierte Temperatur von 0,93 auf 0,82 sinkt. Die Änderung der reduzierten Temperatur um 0,11 entspricht 28 K.

Dies zeigt auch Abb. 4.3, in der verschiedene Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit für Polypropylen und für Polybutylenterephthalat aus der Literatur zusammengefasst sind.

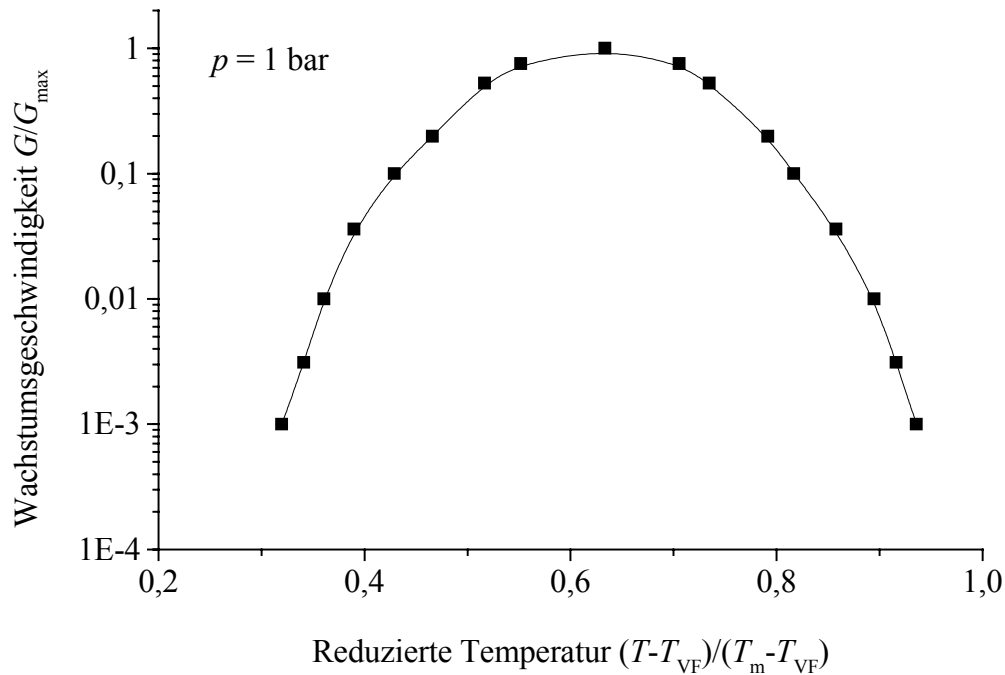


Abb. 4.2: Dimensionslose Auftragung einer Masterkurve für die Wachstumsgeschwindigkeit G von verschiedenen Polymeren nach Gandica und Magill [41]. T_m^0 ist die Gleichgewichtsschmelztemperatur des jeweiligen Polymers, T_{VF} ist die Vogel-Fulcher-Temperatur [43] ca. 50 K unterhalb der Glastemperatur T_g^0 .

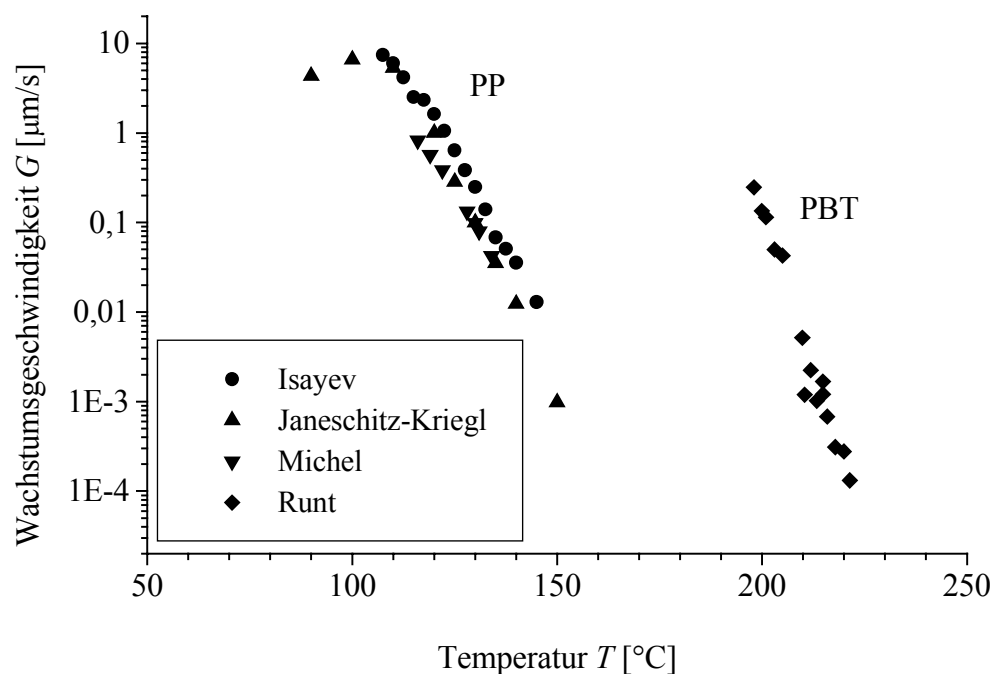


Abb. 4.3: Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit G für verschiedene Typen von Polypropylen nach Messungen von Janeschitz-Kriegl [44], Isayev [17] und Michel [45] sowie für Polybutylenterephthalat nach Runt [46].

Janeschitz-Kriegl *et al.* [44] untersuchen die Transkristallisation in abgeschreckten PP-Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur der begrenzenden Wand mit der Polarisationsmikroskopie und tragen die Geschwindigkeit der fortschreitenden Wachstumsfront als Kristallwachstumsgeschwindigkeit von α -Kristallen gegen die Wandtemperatur auf. Isayev und Catignani [17] veröffentlichen Wachstumsgeschwindigkeiten von Sphärolithen, die mit dem Polarisationsmikroskop während der isothermen und der nichtisothermen Kristallisation von Polypropylen unterschiedlichen Molekulargewichts gewonnen wurden. Michel [45] beschreibt den Einfluss des Molekulargewichts und der Taktizität in Ziegler-Natta katalysiertem Polypropylen auf die Wachstumsgeschwindigkeiten von Sphärolithen, die mit dem Polarisationsmikroskop während der isothermen Kristallisation gemessen wurden.

Die in [44, 17, 45] gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten für Polypropylen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Sie unterscheiden sich bei gegebener Temperatur maximal um den Faktor zwei und nehmen in der logarithmischen Darstellung von $G = 10^{-3} \mu\text{m/s}$ bei $T = 150^\circ\text{C}$ linear auf $G = 5,5 \mu\text{m/s}$ bei $T = 110^\circ\text{C}$ zu. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit von $G_{\max} \approx 8 \mu\text{m/s}$ wird etwa bei $T_{\max} = 105^\circ\text{C}$ erreicht.

Für Polybutylenterephthalat finden sich nur bei Runt [46] Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle. Auch diese Daten sind in Abb. 4.3 dargestellt.

Die quantitative Theorie der Kristallisation von Polymeren wurde von Becker und Döring [47], Turnbull und Fisher [48] sowie Hoffman *et al.* [49] entwickelt. In der Wachstumsgeschwindigkeit G

$$G(T) = G_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_2^*}{kT}\right), \quad (4.8)$$

beschreibt der erste Exponentialterm den Transport eines Moleküls über die Phasengrenze mittels einer Aktivierungsenergie E_D während der zweite die Sekundärkeimbildung über die freie Enthalpie ΔG_2^* eines kritischen, d. h. wachstumsfähigen, zweidimensionalen Keims auf der Lamellenoberfläche beschreibt. R ist die Gaskonstante und k die Boltzmann-Konstante. G_0 hängt linear von der Temperatur [50] und unterhalb eines kritischen Molekulargewichts auch vom Molekulargewicht ab [51]. Allerdings fand Michel [45] für 42 verschiedene, kommerziell erhältliche Polypropylen-Typen keine signifikante Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht. In dieser Arbeit wird die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors G_0 nicht berücksichtigt. Dies ist in der Literatur üblich [z. B. 17], da die Temperaturabhängigkeit des Vorfaktors, verglichen mit den Exponentialtermen, sehr gering ist.

In der Nähe der Glasatemperatur T_g^0 bis deutlich unterhalb der Temperatur T_{\max} der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit gilt nach Hoffman [40] für den Transport-Term folgender funktionaler Zusammenhang der Aktivierungsenergie mit der Temperatur:

$$\frac{E_D}{RT} \approx \frac{C_1}{R(C_2 + T - T_g)} \quad \text{für} \quad T_g^0 < T \ll T_{\max}, \quad (4.9)$$

mit den stoffspezifischen Konstanten C_1 und C_2 , für die häufig die universellen Werte $C_1 \approx 17,2$ kJ/mol und $C_2 \approx 51,6$ K verwendet werden. Diese Formulierung wird analog zur Beschreibung der viskoelastischen Deformation in Polymeren nahe dem Glasübergang durch das Vogel-Fulcher-Gesetz [43] gewählt, in dem die Vogel-Fulcher-Temperatur $T_{VF} = T_g^0 - C_2$, die Temperatur ist, bei der die Viskosität unendlich groß wird.

Für Temperaturen in der Nähe des Maximums bis zur Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 gibt van Krevelen [42] eine Abschätzung nach Art eines Arrhenius-Ansatzes an:

$$\frac{E_D}{RT} \approx \frac{C_D \cdot (T_m^0)^2}{T \cdot (T_m^0 - T_g^0)} \quad \text{für} \quad T_{\max} < T < T_m^0, \quad (4.10)$$

mit dem universellen Parameter $C_D \approx 5$. Der Exponent, der die Sekundärkeimbildung beschreibt, hat nach van Krevelen [42] die Form:

$$\frac{\Delta G_2^*}{kT} = \frac{C \cdot (T_m^0)^2}{T^2 \cdot (T_m^0 - T)}, \quad (4.11)$$

mit dem universellen Parameter $C \approx 265$. Eine andere Darstellung für den Sekundärkeimbildungsterm wurde von Hoffman *et al.* [40, 50] vorgeschlagen:

$$\frac{\Delta G_2^*}{kT} = \frac{K_g}{f \cdot T \cdot (T_m^0 - T)} \quad \text{mit} \quad f = \frac{2T}{T_m^0 + T}. \quad (4.12)$$

Hierbei ist K_g eine stoffspezifische Konstante, der so genannte Keimbildungsexponent, und f ein Korrekturfaktor, der die Abnahme der Fusionsenthalpie mit abnehmenden Temperaturen beschreibt. Typische Werte für den Keimbildungsexponent sind $K_g = (1,875-3,99) \cdot 10^5$ K² für Polypropylen [17] und $K_g = (0,53-1,86) \cdot 10^5$ K² für Polybutylenterephthalat [46].

Von den vier möglichen Kombinationen des Transport- und des Keimbildungsterms in Gl. (4.8) werden drei in Tab. 4.1 zusammengestellt und benannt. Die Abb. 4.4 zeigt die mit den in Tab. 4.1 zusammengestellten Kombinationen berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten. Dabei werden die Parameter für Polypropylen aus Tab. A.1 benutzt.

Name	Transportterm	Keimbildungsterm
Vogel-Fulcher	Gl. (4.9)	Gl. (4.11)
Arrhenius	Gl. (4.10)	Gl. (4.11)
Hoffman-Lauritzen	Gl. (4.9)	Gl. (4.12)

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Kombinationen von Transport- und Keimbildungsterm in Gl. (4.8).

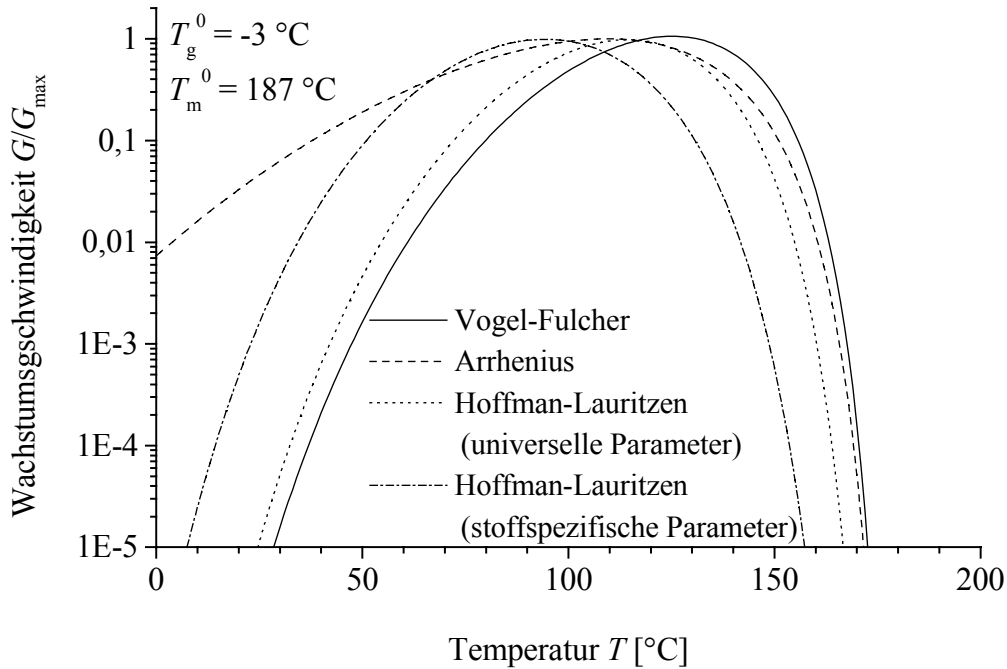


Abb. 4.4: Auftragung der Wachstumsgeschwindigkeit G nach Gl. (4.8) mit Parametern für Polypropylen und Transport- und Keimbildungstermen wie folgt: a) Vogel-Fulcher b) Arrhenius c) Hoffman-Lauritzen mit universellen Parametern (siehe Text) d) Hoffman-Lauritzen mit stoffspezifischen Parametern (siehe Anhang B).

Die berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten zeigen drei charakteristische Temperaturbereiche:

1. Nahe der Glasstemperatur T_g^0 .
2. Nahe der Temperatur T_{\max} der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit.
3. Nahe der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 .

In der Nähe der Glasstemperatur wird mit dem Arrhenius-Ansatz eine wesentlich höhere Wachstumsgeschwindigkeit berechnet als mit dem Vogel-Fulcher-Ansatz. Die in Abb. 4.2 gezeigten Ergebnisse von Gandica und Magill [41] können in der Nähe der Glasstemperatur nur mit dem Vogel-Fulcher-Ansatz korrekt wiedergegeben werden.

Da bei der zu simulierenden, sehr schnellen Abkühlung Teile der Probe lange Zeit Temperaturen kleiner T_{\max} haben, ist es für die korrekte Berechnung des Endkristallisationsgrads wichtig, auch in diesem Temperaturbereich die Wachstumsgeschwindigkeit genau wiederzugeben. Dies konnte in Voruntersuchungen [52] gezeigt werden. Daher wurde der Arrhenius-Ansatz im Weiteren nicht mehr benutzt.

Der Vogel-Fulcher-Ansatz und der nach Hoffman-Lauritzen unterscheiden sich nahe der Glasstemperatur, allerdings nicht sehr stark in der logarithmischen Auftragung, da die Gleichungen (4.11) und (4.12) ähnlich sind. Bei Benutzung des Ansatzes nach Hoffman und Lauritzen liegt die maximale Wachstumsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temperaturen. Die

Wachstumsgeschwindigkeiten sind für $T_{\max} < T < T_m^0$ etwa eine Größenordnung kleiner als die mit dem Vogel-Fulcher-Ansatz berechneten. Der wesentliche Vorteil der Gl. (4.12) besteht aber darin, dass durch die Wahl des stoffspezifischen Parameters K_g in Grenzen, die in der Literatur üblicherweise zu finden sind [17, 46], die Wachstumsgeschwindigkeit soweit modifiziert werden kann, dass die gemessenen Werte für Polypropylen reproduziert werden können. Abb. 4.4 zeigt die mit den genannten Gleichungen berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten sowie den Hoffman-Lauritzen-Ansatz mit den stoffspezifischen Parametern $K_g = 3 \cdot 10^5 \text{ K}^2$ und $C_1 = 12 \cdot 10^3$.

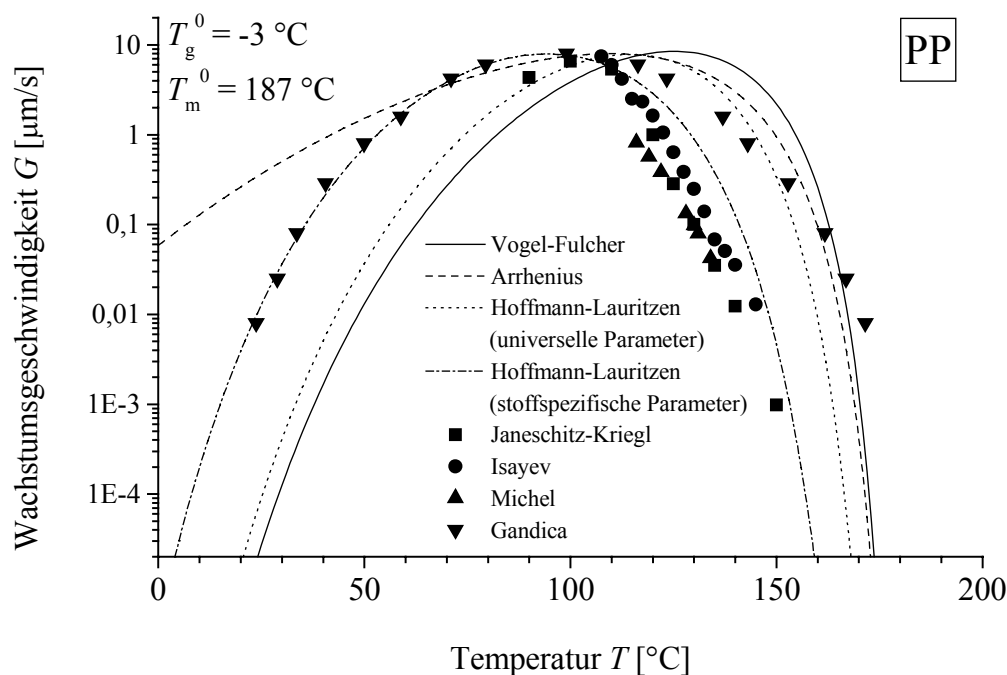


Abb. 4.5: Dimensionslose Auftragung der berechneten und gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten G für Polypropylen. T_m^0 ist die Gleichgewichtsschmelztemperatur des Polymers, T_{VF} ist die Vogel-Fulcher-Temperatur.

In Abb. 4.5 sind die berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten und die Masterkurve nach Gandica und Magill [41] sowie die Messwerte für Polypropylen [44, 17, 45] zusammengestellt. Man erkennt, dass mit dem Ansatz nach Hoffman und Lauritzen mit stoffspezifischen Parametern sowohl der Niedertemperaturzweig der Masterkurve als auch die Messwerte für Polypropylen bei höheren Temperaturen gut wiedergegeben werden.

Dieselbe Vorgehensweise führt beim Polybutylenterephthalat zu einer Anpassung, die in Abb. 4.6 zusammen mit den Messwerten [46] dargestellt ist. Bei der Anpassung wurden vor allem die Messwerte bei größeren Wachstumsgeschwindigkeiten [46] berücksichtigt.

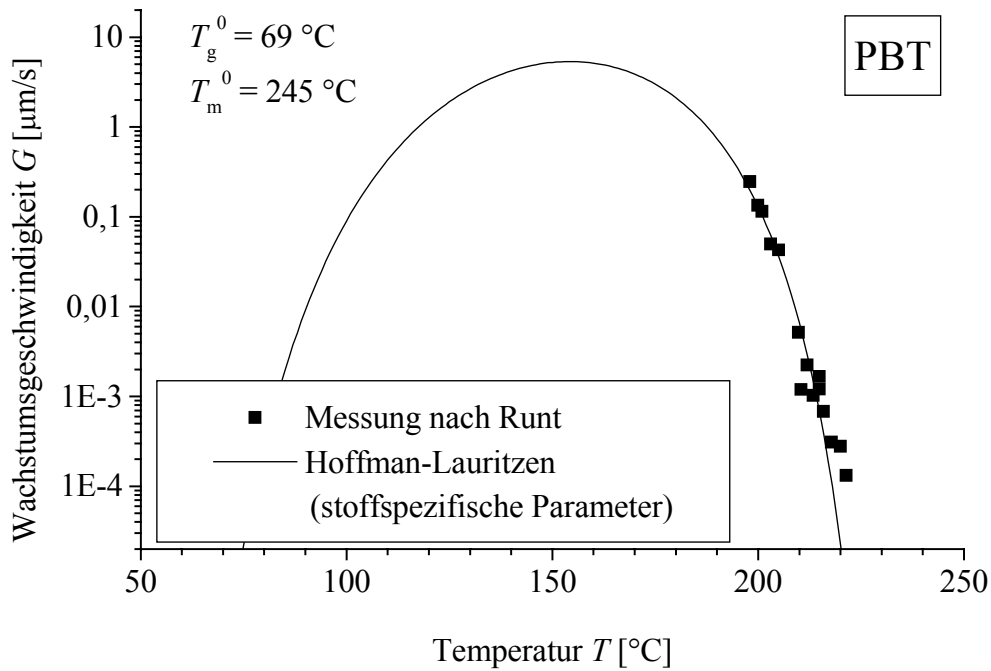


Abb. 4.6: Berechnete und gemessene Wachstumsgeschwindigkeiten G für Polybutylenterephthalat.

4.4 Zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrads

Ausgehend von den Überlegungen zur Keimbildung in Kap. 4.2 kann eine Gleichung für den Gesamtumsatz bei der Kristallisation, also den Kristallisationsgrad ξ , als Funktion der Zeit hergeleitet werden [32]. Zwei Annahmen sind hierfür Voraussetzung:

1. Die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Keimen und die Dichte sind räumlich homogen, d. h. $f(x) = 1$ in Gl. (4.5) und $\rho = \text{const.}$, so dass nur ein rein geometrisches Problem betrachtet werden muss. Das bedeutet, dass die Dichteänderung aufgrund der Kristallisation in den Kristallisationsgleichungen vernachlässigt wird.
2. Die Wachstumsgeschwindigkeit $G(T)$ ist räumlich homogen. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit impliziert dies die Annahme einer räumlich homogenen Temperaturverteilung, die in der schnellen Abkühlvorrichtung nur lokal gegeben ist. Dies ist keine Einschränkung der Gültigkeit der abgeleiteten Gleichung, wenn die Sphärolithe verglichen mit der Variation der Temperatur klein sind. Dass dies in der schnellen Abkühlvorrichtung der Fall ist, belegen die Abbn. 3.7 und 3.8.

Kolmogoroff [1] leitete unter diesen Annahmen eine Gleichung für den Kristallisationsgrad ξ her, die im Fall des Wachstums von Sphärolithen, also dreidimensionalem Wachstum von Kugeln, folgende Form hat:

$$\xi(x, t) = 1 - \exp \left(-\frac{4}{3\pi} \int_{-\infty}^t \left(\int_z^t G(x, \tau) d\tau \right)^3 \alpha(z) dz \right). \quad (4.13)$$

Das innere Integral beschreibt das Volumen einer Kugel mit dem Mittelpunkt x , deren radiale Wachstumsgeschwindigkeit mit der Sphärolithwachstumsgeschwindigkeit $G(x, t)$ identifiziert werden kann. Die zeitabhängige Keimbildungswahrscheinlichkeit $\alpha(t)$ wird im Folgenden mit $\dot{N}(t)$ bezeichnet.

4.5 Druckabhängigkeit der Kristallisation

Der Druck hat zwei Auswirkungen auf die Kristallisation:

1. **Morphologieänderung:** Unter hohem Druck werden bevorzugt kristalline Aggregate mit hoher Dichte gebildet, was zur Ausbildung von Kristallen aus gestreckten Ketten und zur Kristallisation anderer kristalliner Phasen führt. Zudem kann sich die Lamellendicke mit dem Druck ändern [18, 43, 53, 54, 55, 56].
2. **Änderung der Kristallisationskinetik:** Nach Clapeyron steigt die Schmelztemperatur mit höherem Druck [42], so dass auch eine Druckabhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit beobachtet wird. Ferner sind die im Keimbildungsexponenten K_g des Sekundärkeimbildungsterms (Gl. (4.12)) der Hoffman-Lauritzen-Gleichung zusammengefassten Oberflächenenergien einer Lamelle [40] und die auf das Volumen bezogene Kristallisationsenthalpie wie auch die Glastemperatur druckabhängige Größen [42].

Beide Effekte sind miteinander verknüpft und für die verschiedenen Polymere unterschiedlich ausgeprägt. Sie werden in den folgenden Unterkapiteln diskutiert.

4.5.1 Morphologie und Kristallisationsenthalpie

Im Fall des Polybutylenterephthalat muss angenommen werden, dass sich bei Drücken kleiner als 2000 bar keine Hochdruckphase ausbildet, da in Weitwinkelröntgenstreuexperimenten keine Änderung des Streudiagramms von Proben beobachtet werden konnte, die bei Drücken bis 2000 bar kristallisiert wurden. Zudem gibt es in der Literatur keine Hinweise hierauf. Bei dem chemisch sehr ähnlichen Polymer Polyethylenterephthalat kann in Proben, die bei Drücken bis 2000 bar kristallisiert wurden, mit der Weitwinkelröntgenstreuung ebenfalls nur die α -Phase nachgewiesen werden [53].

Für isotaktisches Polypropylen hingegen ist bekannt [53, 54, 55, 56], dass sich bei der isobaren Kristallisation oberhalb von 500 bar die γ -Phase zusätzlich zu der bei Normaldruck existierenden α -Phase ausbildet. Bei Drücken größer als 2000 bar bestehen die kristallinen Bereiche überwiegend aus einer γ -Phase. Bei Normaldruck sind die Gleichgewichtsschmelztemperatur und die Dichte beider Phasen annähernd gleich, während sich die Kristallisation-

senthalpie ΔH_f unterscheidet: $\Delta H_f(\alpha) = 207 \text{ J/g}$ [64] und $\Delta H_f(\gamma) = 144,8 \text{ J/g}$ [56]. Da der γ -Phasenanteil während der isothermen Kristallisation bei konstanter Unterkühlung $\Delta T = 50 \text{ K}$ in erster Näherung linear von 4 % bei Umgebungsdruck auf 58 % bei 1000 bar und weiter auf 85 % bei 2000 bar ansteigt [55], kann bei der Kristallisation unter hohem Druck bei gleichem Kristallisationsgrad aufgrund der Morphologieänderung weniger Wärme frei werden. Dies hat Auswirkungen auf die lokale Temperatur und damit auf die stark temperaturabhängige Kristallisationskinetik. Dieses Phänomen lässt sich allerdings nur schwer quantifizieren, da die Kristallisationsenthalpie ΔH_f im Allgemeinen druckabhängig ist [57], ihre Druckabhängigkeit in der Literatur aber nicht ausreichend beschrieben wird. Ferner wird der Anteil der γ -Phase auch durch die Unterkühlung bei der Kristallisation beeinflusst [56], so dass die Überlagerung von zwei Effekten betrachtet werden muss.

Wegen der Komplexität der Effekte, die eine analytische Beschreibung zur Zeit nicht möglich macht, wird in dieser Arbeit ein anderer Weg zur Beschreibung des Druckeinflusses auf die Morphologie von isotaktischem Polypropylen gewählt: Der Kristallisationsgrad nach Beendigung des Kristallisationsprozesses unter definierten Drücken wird als Funktion des Drucks bestimmt. Dieses Vorgehen wird in Kap. 4.5.2 beschrieben.

Für die Berechnung der bei einem Druck von 30 bar durchgeführten Experimente in der schnellen Abkühlvorrichtung hat die Druckabhängigkeit der Kristallisation nur eine untergeordnete Bedeutung. Bei der Betrachtung der Kristallisation unter hohen Drücken bis 2000 bar in einer so genannten pvT-Anlage (vgl. Kap. 5.3.1) ist das oben beschriebene Vorgehen konsistent, denn auch die Parameter für die Beschreibung des spezifischen Volumens und der Wärmeleitfähigkeit sowie des Endkristallisationsgrads werden durch Experimente mit der pvT-Anlage bestimmt, vgl. Kap. 4.5.2 und Kap. 5.

4.5.2 Maximaler kristalliner Massenanteil

In Anhang A wird für die unverstärkten Polymere eine Übersicht über die maximalen Massenanteile der kristallinen Phase gegeben, die aus Messungen der Schmelzenthalpie (vgl. Kap. 5.2) von getemperten Proben und von Proben stammen, die bei unterschiedlichen Drücken in der pvT-Anlage (vgl. Kap. 5.3) präpariert wurden. Die gemessenen Schmelzenthalpien werden hierzu auf die Fusionsenthalpie ΔH_f der α -Phase des vollständig kristallinen Polymers bezogen, die in Anhang A für das isotaktische Polypropylen und das Polybutylenterephthalat angegeben sind.

Die Abb. 4.7 und Abb. 4.8 zeigen für Polypropylen und Polybutylenterephthalat die kristallinen Massenanteile in Proben, die bei Drücken von 200, 600, 800, 1200, 1600 und 2000 bar und einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min aus der Schmelze in der pvT-Anlage präpariert wurden.

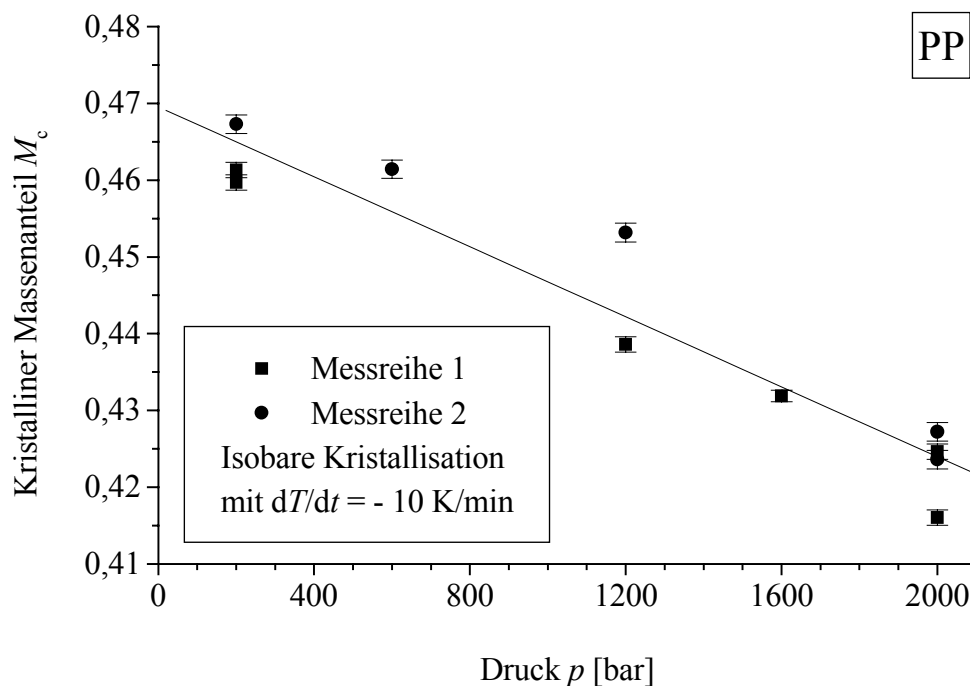


Abb. 4.7: Kristalliner Massenanteil in Polypropylen in Abhängigkeit des Drucks nach der isobaren Kristallisation aus der Schmelze mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min für zwei unabhängige Messreihen. Die durchgezogene Linie ist eine unter Berücksichtigung der Einzelfehler an beide Messreihen angepasste Gerade.

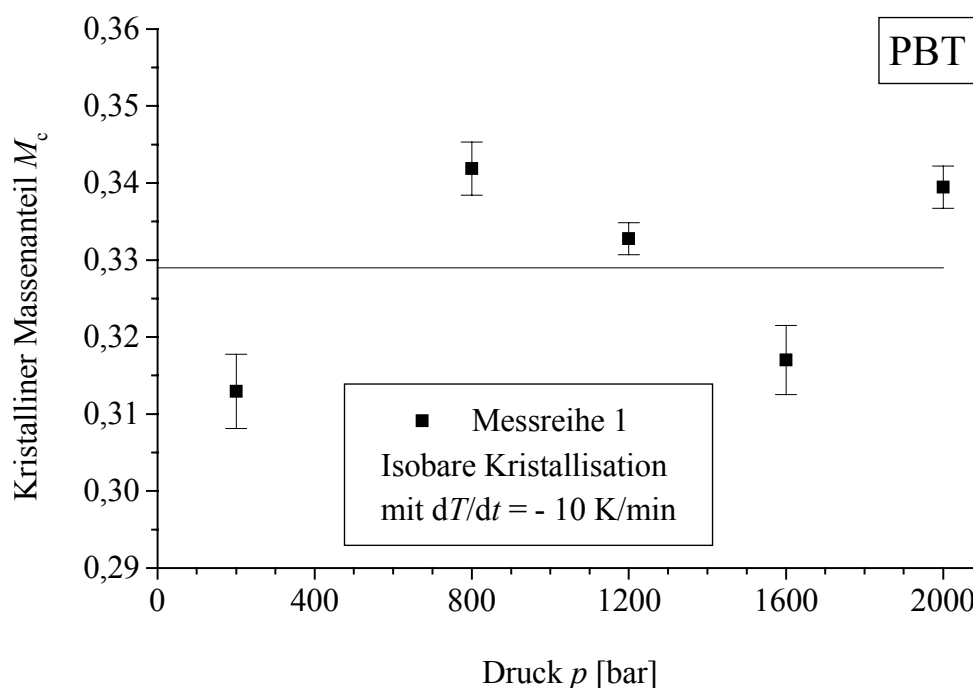


Abb. 4.8: Kristalliner Massenanteil in PBT (Ultradur B4500) in Abhängigkeit des Drucks nach der isobaren Kristallisation aus der Schmelze mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min. Die durchgezogene Linie entspricht dem Mittelwert der Einzelmessungen $M_c = 0,33(2)$.

Der Fehler der Einzelmessung beträgt für Polypropylen maximal 0,3 %. Hier wird der kristalline Anteil M_c proportional zum zunehmenden Druck geringer, während bei Polybutylenterephthalat keine Abhängigkeit des kristallinen Anteils M_c vom Druck zu erkennen ist. In Kap. 4.5.1 wurde diskutiert, dass in Polypropylen bei Drücken oberhalb von 400 bar der Anteil an Kristallen der γ -Phase zunimmt. Diese Kristalle haben eine geringere Schmelzenthalpie. Daher nimmt der mit dem DSC bestimmte kristalline Anteil M_c in Polypropylen mit zunehmendem Druck ab. In Polybutylenterephthalat existiert unabhängig vom Druck nur die α -Phase. Daher ist der mit dem DSC bestimmte kristalline Anteil M_c nicht vom Druck abhängig.

Von Zoller und Fakhreddine [58] sowie He und Zoller [53] wurde für Polypropylen eine Zunahme des spezifischen Volumens des semikristallinen Polymers mit zunehmendem Druck gefunden. Da die Kristalle der α und der γ -Phase annähernd gleiche Dichten aufweisen (vgl. Anhang A), bestätigt diese Beobachtung die hier in kalorimetrischen Experimenten gefundene Abnahme des kristallinen Anteils mit steigendem Druck. Die gleichen Autoren [53, 58] berichten für Polyamid 6.6 und Polyethylenterephthalat eine höhere Dichte nach der Kristallisation bei höheren Drücken, was einer Zunahme des Kristallisationsgrads entsprechen würde.

Beim Aufschmelzen der unter Druck präparierten Proben aus Polybutylenterephthalat im DSC sind bis zu drei Maxima im Wärmefluss klar erkennbar, die aber nicht zum Druck bei der Kristallisation korreliert werden können. Da die Schmelzenthalpie als Gesamtsumme des Nettowärmeflusses bestimmt wurde, kann es sein, dass Rekristallisationsvorgänge oder die Existenz mehrerer Phasen unberücksichtigt geblieben sind und deshalb der Fehler der Einzelmessung beim Polybutylenterephthalat mit Werten zwischen 0,9 und 1,6 % größer ist als beim Polypropylen. Die Abweichung vom Mittelwert $M_c = 0,33$ beträgt 6 % und ist daher nicht auf die Fehler der Einzelmessungen zurückzuführen, die wesentlich geringer sind.

Für beide Polymere kann die Druckabhängigkeit des kristallinen Massenanteils M_c durch folgende Geradengleichung beschrieben werden, deren Koeffizienten in Tab. 4.2 zusammengefasst werden:

$$M_c(p) = M_\infty + \frac{\partial M_c}{\partial p} p. \quad (4.14)$$

Polymer	M_∞ [1]	$\frac{\partial M_c}{\partial p}$ [1/bar]
Polypropylen	0,470(4)	$-2,28(23) \cdot 10^{-5}$
Polybutylenterephthalat	0,33(2)	0

Tab. 4.2: Maximaler kristalliner Massenanteil M_∞ bei der drucklosen Kristallisation und Druckabhängigkeit $\frac{\partial M_c}{\partial p}$ des kristallinen Massenanteils.

4.5.3 Gleichgewichtsschmelztemperatur

Die von Clapeyron gegebene thermodynamische Beziehung von Druck p und Schmelztemperatur T_m^p kann für große Druckvariationen ($p-p^0$) nach der Simon-Gleichung beschrieben werden [42]:

$$p - p^0 = a \cdot \left(\left(\frac{T_m^p}{T_m^0} \right)^c - 1 \right), \quad (4.15)$$

mit der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 bei einem Druck von 1 bar (Normaldruck) und den Konstanten $a \approx 3000$ bar und $c \approx 4,5$. Diese Abhängigkeit wird durch Experimente von Osugi und Hara [59] bestätigt. Löst man die Gl. (4.15) nach der druckabhängigen Schmelztemperatur T_m^p auf und berücksichtigt von der Reihenentwicklung der Wurzel nur lineare Terme, erhält man:

$$T_m^p = T_m^0 + p \cdot \alpha_m \quad \text{mit} \quad \alpha_m = \frac{T_m^0}{c \cdot (a - p^0)}. \quad (4.16)$$

Unter diesen Annahmen und mit $T_m^0 = 187^\circ\text{C}$ für Polypropylen und $p^0 = 1$ bar ergibt sich der Wert der Konstante α_m zu 0,014 K/bar. Die lineare Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck und die Größenordnung für die Konstante α_m wird auch in Experimenten zum Schmelzverhalten von Polypropylen unter Druck [54, 56] gefunden. Die Autoren berichten allerdings doppelt so große Werte für α_m : $\alpha_m = 0,029$ K/bar [54] und 0,027 bis 0,033 K/bar [56] für die γ -Phase von Polypropylen. Im Fall von Polypropylen liegt die Gleichgewichtsschmelztemperatur bei 2000 bar somit um 60 K über der bei Normaldruck. Der Zahlenwert der Konstanten ist vom Polymer abhängig und liegt z. B. für Polyamid 6.6 bei 0,023 K/bar [53] und für Polyethylenterephthalat bei 0,051 K/bar [53]. Für Polybutylenterephthalat sind keine Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur bekannt.

4.5.4 Glastemperatur

Nach der Theorie des freien Volumens hängt die Glastemperatur vom Druck ab [43]. Fakhreddine und Zoller [71] bestimmen die Druckabhängigkeit der Glastemperatur für Polybutylenterephthalat aus Messungen des druckabhängigen spezifischen Volumens zu:

$$T_g^p = T_g^0 + p \cdot \alpha_g \quad \text{mit} \quad \alpha_g = 0,01 \text{ K/bar}, \quad (4.17)$$

für Drücke bis 2000 bar mit der Glastemperatur $T_g^0 = 69^\circ\text{C}$ bei Normaldruck. Für Polyethylenterephthalat erwähnen sie eine Druckabhängigkeit von 0,025 K/bar, für Polyetheretherketone von 0,057 K/bar. Ito *et al.* [57] nehmen bei ihren Untersuchungen an, dass für

isotaktisches Polypropylen die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur nach Gl. (4.16) mit derselben Konstante $\alpha_m = \alpha_g = 0,03 \text{ K/bar}$ auch für die Glastemperatur gilt. Diese Annahme wird allerdings nicht begründet.

Die Unterschiede der Werte können zur Zeit nicht erklärt werden. Daher wurden in dieser Arbeit die Koeffizienten α_m und α_g jeweils für die beiden Polymere Polypropylen und Polybutylenterephthalat im Rahmen der Rechnungen angepasst (vgl. Kap. 7.4).

4.5.5 Wachstumsgeschwindigkeit

In die Gl. (4.8) für die Wachstumsgeschwindigkeit gehen die Gleichgewichtsschmelztemperatur und die Glastemperatur ein, deren Druckabhängigkeiten nach Gl. (4.16) und Gl. (4.17) beschrieben werden. Mit der Verschiebung beider Temperaturen zu höheren Werten mit steigendem Druck wird auch das Maximum der Wachstumsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dies zeigen die Abb. 4.9 für Polypropylen und die Abb. 4.10 für Polybutylenterephthalat. Für diese Darstellung wurden die Gln. (4.8), (4.9) und (4.12) mit den Parametern für Polypropylen und Polybutylenterephthalat verwendet, die in diesem Kapitel eingeführt und die in Anhang B in Tab. B.5 zusammengefasst worden sind.

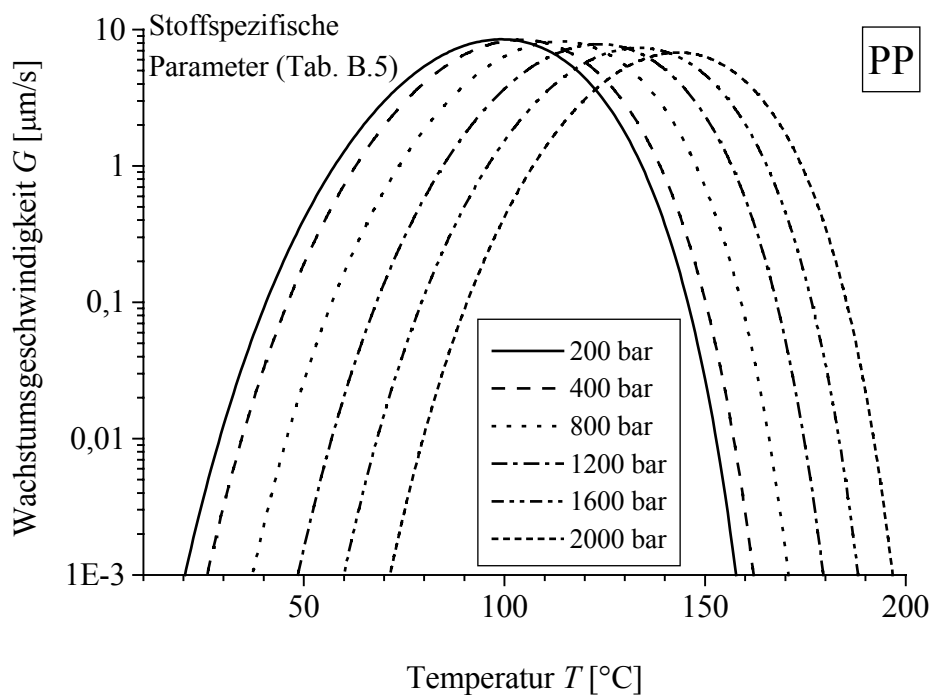


Abb. 4.9: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von isotaktischem Polypropylen, berechnet mit den Parametern in Tab. B.5.

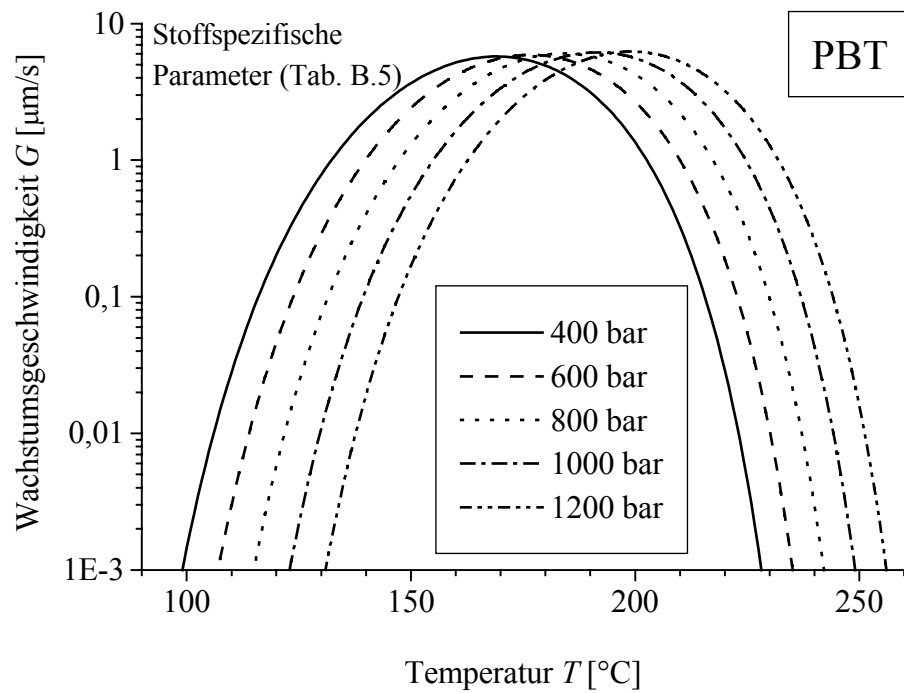


Abb. 4.10: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von Polybutylenterephthalat, berechnet mit den Parametern in Tab. B.5.

5 Thermische Stoffwerte

5.1 Einleitung

Die thermischen Stoffwerte beeinflussen maßgeblich den Wärmetransport in Materie. Sie nehmen im Verlauf des Abkühlprozesses und der Kristallisation von Polymeren Werte an, die sich um den Faktor zwei von denen bei Raumtemperatur unterscheiden können. Deshalb sind die Wärmekapazität, das spezifische Volumen und die Wärmeleitfähigkeit mit den in diesem Kapitel beschriebenen Methoden für verstärktes und unverstärktes Polypropylen und Polybutylenterephthalat als Funktion der Parameter Temperatur T , Druck p , Glasfasergehalt M_{GF} und Kristallisationsgrad ξ gemessen worden. Die gemessenen Stoffwerte werden mit Daten aus der Literatur verglichen. Ferner werden die Abhängigkeiten durch Gleichungen beschrieben, die in Simulationsprogramme eingehen können. Die Ergebnisse werden für die Wärmekapazität im Kap. 5.2, für das spezifische Volumen im Kap. 5.3 und für die Wärmeleitfähigkeit im Kap. 5.4 beschrieben.

Im Folgenden werden einige experimentelle Details und Annahmen erläutert, die gleichermaßen für die Ermittlung aller drei Stoffwerte gelten.

Bei den einzelnen Messverfahren wurden die Proben zuerst bei einer Temperatur 30 bis 90 K oberhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur aber unterhalb der Zersetzungstemperatur aufgeschmolzen. Sie wurden ca. 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um einen Zustand der Schmelze nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erhalten. Dann erfolgte die kontrollierte Abkühlung bei konstantem Druck bis auf Raumtemperatur.

Die in diesem Kapitel abgeleiteten Modelle für die thermischen Stoffwerte gelten nur in dem Temperaturbereich zwischen der Glasstemperatur und der Zersetzungstemperatur.

Es wird bei den gewählten kleinen Abkühlgeschwindigkeiten davon ausgegangen, dass sich die Schmelze zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Beim Abkühlen kristallisiert das Polymer in einem Temperaturbereich, der von der Versuchsdurchführung abhängt. Nach diesem so genannten Umwandlungsbereich wird angenommen, dass der Massenanteil kristallisierten Materials in der semikristallinen Probe konstant ist, was wegen der kleinen Abkühlgeschwindigkeiten und der großen Kristallwachstumsgeschwindigkeit gerechtfertigt erscheint. Daher kann der Massenanteil kristallisierten Materials nachträglich durch eine kalorimetrische Messung für den gesamten semikristallinen Bereich, den so genannten Feststoffbereich, bestimmt werden, so dass alle Parameter für die Modellierung der thermischen Stoffwerte experimentell zugänglich sind.

Die bereits von verschiedenen Autoren [18, 60] beschriebene Ausbildung unterschiedlicher kristalliner Phasen bei höheren Drücken wurde auch hier beobachtet. Bei der Anpassung der

Gleichungen an die Messdaten wurde dieser Effekt nicht berücksichtigt, da die Unterschiede der thermischen Eigenschaften verschiedener Phasen entweder wie beim spezifischen Volumen vernachlässigbar oder im Vergleich zu den Fehlern aufgrund anderer vereinfachender Annahmen bei der Modellierung klein sind.

Die grundlegende Annahme für die Beschreibung der Eigenschaften des semikristallinen Polymers ist die eines Zweiphasenmodells, wie es in Kap. 4.1 skizziert worden ist.

Außer den zwei Phasen des Polymers werden die Glasfasern als dritte Phase berücksichtigt. Denn wie in Kap. 2 angeführt, enthalten die unverstärkten Materialien Vestolen P7000 und Ultradur B4500 keine Zusätze, und von den glasfaserverstärkten Materialien enthält nur das Ultradur B4300 G6 einen geringen Anteil Gleitmittel. Dem Hostacom G3N01 ist ein Ruß mit einem Massenanteil $M_{\text{Ruß}} = 0,021$ zugesetzt worden. Die Dichte des Rußes im Hostacom G3N01 ähnelt der von Glasfasern, vgl. Tab. A.2. Für die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Rußes können nur untere und obere Grenzwerte angegeben werden [61, 62]. Die besten Abschätzungen liefern allerdings Werte, die vergleichbar mit denen von Glasfasern sind (vgl. Anhang A). Daher wird der Einfluss des Rußes und der Glasfasern auf die thermischen Stoffwerte zusammengefasst, indem in den Gleichungen der Anteil der Glasfasern um den des Rußes erhöht wird.

5.2 Wärmekapazität

5.2.1 Messmethode

Die Wärmekapazität wurde durch Differenzialkalorimetrie mit einem Perkin-Elmer DSC 7 bezogen auf einen Saphirstandard bei Umgebungsdruck von ungefähr 1 bar ermittelt. Messungen bei anderen Drücken sind mit der verwendeten Apparatur nicht möglich.

Im DSC 7 befinden sich zwei Pfännchen aus Aluminium in Messzellen in einer kalten Umgebung, vgl. Abb. 5.1. Das eine enthält die scheibenförmige Probe, das andere ist ein leeres Referenzpfännchen. Es fließt zu jeder Zeit Wärme von den Pfännchen zur kälteren Umgebung, dem Kühlkopf. Beiden Pfännchen kann über elektrische Widerstände definiert Wärme zugeführt werden und an beiden Pfännchen kann die Temperatur gemessen werden. Die mittlere Temperatur der Pfännchen folgt dabei einem vorgegebenen Programm, das aus einzelnen Schritten besteht, in denen die Solltemperatur entweder konstant gehalten oder mit einer konstanten Rate geändert wird. Die Differenz der Pfännchentemperaturen wird über eine Differenz der Wärmeströme in die Pfännchen minimiert, die nur auf den Wärmekapazitäten der Materialien in den Pfännchen beruht.

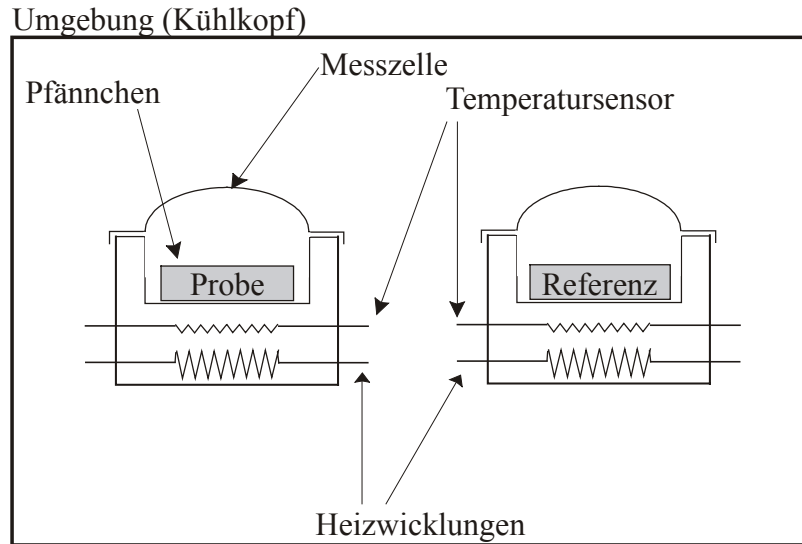


Abb. 5.1: *Prinzipische Skizze eines Differenzialkalorimeters (Perkin-Elmer DSC 7).*

Zur Bestimmung der Wärmekapazität wird die Polymerprobe aufgeschmolzen und 15 min die Temperatur konstant gehalten. Während des folgenden Abkühlens mit einer konstanten Rate von -10 K/min wird der Wärmefluss $\dot{Q}_{\text{Polymer}}(T)$ in der Polymerprobe gemessen. In einem zweiten Experiment mit den gleichen Parametern wird der Wärmefluss $\dot{Q}_{\text{Saphir}}(T)$ in eine Saphirprobe bestimmt, für die die Wärmekapazität $c_{p,\text{Saphir}}(T)$ als Funktion der Temperatur bekannt ist. Man erhält die gesuchte Wärmekapazität $c_{p,\text{Polymer}}(T)$ aus den gemessenen Wärmeströmen über

$$c_{p,\text{Polymer}}(T) = \frac{m_{\text{Saphir}} \cdot \dot{Q}_{\text{Polymer}}(T)}{m_{\text{Polymer}} \cdot \dot{Q}_{\text{Saphir}}(T)} c_{p,\text{Saphir}}(T), \quad (5.1)$$

mit den Probenmassen m_{Polymer} und m_{Saphir} .

Die durch mehrfaches Messen bestimmten experimentellen Fehler betragen für die Wärmekapazität maximal $\pm 0,2 \text{ J/(g K)}$, also ca. 10%, und für die Temperatur ca. $\pm 0,5 \text{ K}$.

5.2.2 Ergebnisse

Mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode sind die Wärmekapazitäten des verstärkten und unverstärkten Polypropylen und Polybutylenterephthalat bei Umgebungsdruck (1 bar) bestimmt worden. In Abb. 5.2 werden die Messergebnisse für unverstärktes Polypropylen, Wärmekapazitätsdaten aus der ATHAS-Datenbank [63] und die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme über der Temperatur aufgetragen.

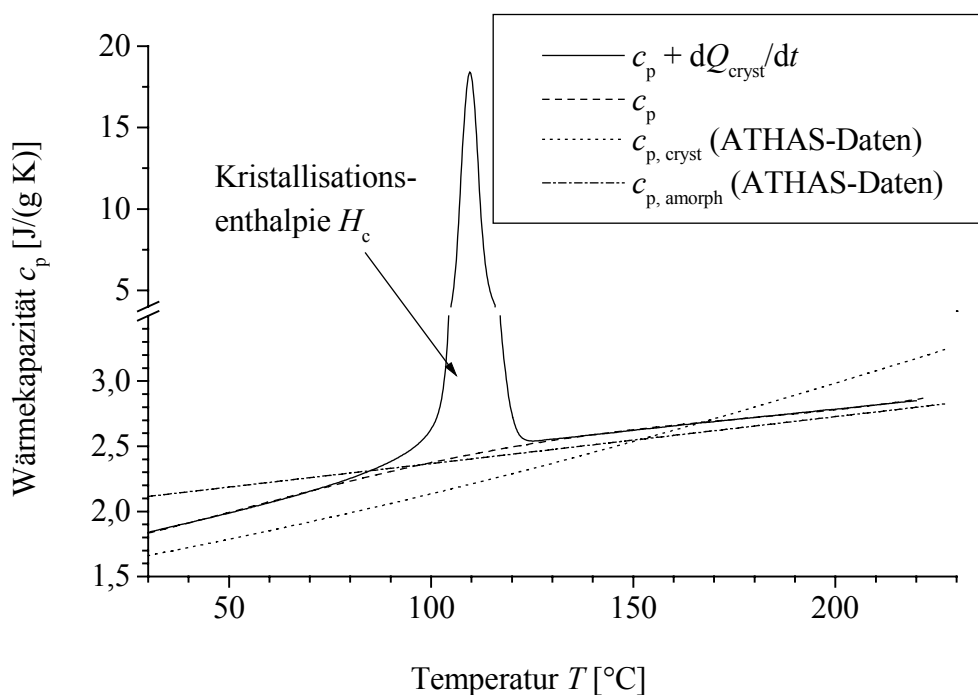


Abb. 5.2: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p und der bei der Kristallisation freiwerdenden Wärme $\dot{Q}_{cryst}(T)$ von Polypropylen im Vergleich zu Daten aus der ATHAS-Datenbank [63] für rein kristallines und rein amorphes PP, $c_{p,cryst}$ bzw. $c_{p,amorph}$.

Schmelzbereich

Im Schmelzbereich wird die Wärmekapazität für die vier gezeigten Materialien linear mit steigender Temperatur größer. Für amorphes Polypropylen und Polybutylenterephthalat stimmen die in dieser Arbeit gemessenen Wärmekapazitäten gut mit bereits veröffentlichten Daten überein [63, 64] vgl. Abb. 5.2. Die maximale Abweichung beträgt 5 % für beide Polymere.

Übergangsbereich

Bei der Abkühlung kristallisiert ein Teil des Polymers, so dass es auf Grund der freiwerdenden Kristallisationswärme $\dot{Q}_{cryst}(T)$ zu einem Maximum im Wärmefluss kommt. Das Integral über die Kristallisationswärme $\dot{Q}_{cryst}(T)$ wird als Kristallisationsenthalpie H_c bezeichnet.

Feststoffbereich

Auch für ein semikristallines Polymer erniedrigt sich die Wärmekapazität mit sinkender Temperatur weiter, wobei die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität größer ist als im amorphen Polymer. Für Polypropylen ist oberhalb von 0 °C kein Glasübergang erkennbar, für Polybutylenterephthalat wurde aus mehreren Experimenten (Kühl- bzw. Heizgeschwindigkeit 10 K/min) eine Glasübergangstemperatur $T_g = 38(4)$ °C bestimmt.

Glasfaserverstärkte Materialien

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur in glasfaserverstärkten Materialien entspricht dem Verhalten der Wärmekapazität in reinen Polymeren. Die Werte sind aber generell kleiner, da die Wärmekapazität der Glasfasern nur $0,795 \text{ J/(g K)}$ beträgt. Beim Polybutylenterephthalat ändert der Zusatz von Glasfasern nichts an der Kristallisationstemperatur. Im Fall des Hostacom G3N01 setzt die Kristallisation beim Abkühlen bei ca. 5 K höheren Temperaturen ein, was auf den Zusatz von 2,1 % Ruß zurückzuführen ist. Eine Zunahme der Kristallisationstemperatur um 6 K beim Abkühlen von mit 2 % Ruß gefülltem Polypropylen wird auch von Mucha *et al.* [65] beobachtet.

5.2.3 Abhängigkeit von Temperatur und Kristallisationsgrad

In den Temperaturbereichen zwischen der Zersetzungstemperatur und dem Übergangsbereich sowie zwischen dem Übergangsbereich und der Glas temperatur (vgl. Abb. 5.2), kann die Wärmekapazität des amorphen wie auch des semikristallinen Polymers durch eine Gerade beschrieben werden:

$$c_p(T) = c_{p1} + c_{p2} \cdot T. \quad (5.2)$$

Die Wärmekapazität des semikristallinen Polymers ergibt sich aus einer Überlagerung der Wärmekapazitäten der kristallinen und der amorphen Anteile, $c_{p,\text{cryst}}$ bzw. $c_{p,\text{amorph}}$, gemäß ihrer Massenanteile, M_c bzw. $(1-M_c)$:

$$c_{p,\text{semi}}(T, M_c) = M_c \cdot c_{p,\text{cryst}}(T) + (1 - M_c) \cdot c_{p,\text{amorph}}(T). \quad (5.3)$$

Hieraus folgt, dass auch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der kristallinen Bereiche durch eine Gerade beschrieben werden kann. Dies legen für die hier betrachteten Temperaturbereiche auch die in der Abb. 5.2 gezeigten Daten aus der ATHAS-Datenbank [63] nahe.

Die kristallinen Massenanteile M_c werden durch Integration aus der bei der Kristallisation freiwerdenden Wärme $\dot{Q}_{\text{cryst}}(T)$ bestimmt. Die so erhaltene Kristallisationsenthalpie H_c beträgt für das Polypropylen $H_c = 95,5 \text{ J/g}$ und für Polybutylenterephthalat $H_c = 53,8 \text{ J/g}$. Bezogen auf die in Anhang A tabellierten Fusionsenthalpien 100 % kristallinen Polymers, ergeben sich die kristallinen Massenanteile zu $M_c = 0,46(1)$ für Polypropylen und $M_c = 0,37(2)$ für Polybutylenterephthalat. Im Rahmen des Messfehlers stimmen diese Werte mit den in Kap. 4.5.2 für $p = 1 \text{ bar}$ bestimmten überein.

Die durch die Anpassung der Gln. (5.2) und (5.3) an die Messergebnisse für die reinen Polymere ermittelten Parameter sind in Anhang B tabellarisch aufgeführt. Für kristallines Polybutylenterephthalat sind Daten aus der Literatur [64] verwendet worden.

5.2.4 Abhängigkeit vom Glasfaseranteil

Wie Hsieh *et al.* [66] für Polypropylen gezeigt haben, kann die Wärmekapazität eines glasfaserverstärkten Polymers durch eine Addition der Wärmekapazitäten der Komponenten entsprechend ihrer Massenanteile beschrieben werden, wie dies auch für semikristalline Polymere im vorigen Abschnitt gezeigt wurde:

$$c_p(T, M_{GF}, M_c) = M_{GF} \cdot c_{p,GF} + (1 - M_{GF}) \cdot c_{p,semi}(T, M_c). \quad (5.4)$$

Hierbei bedeutet M_{GF} den Massenanteil der Glasfasern, $c_{p,GF}$ deren Wärmekapazität und $c_{p,semi}$ die von Temperatur und Kristallisationsgrad abhängige Wärmekapazität des semikristallinen Polymers nach Gl. (5.3). In Abb. 5.3 sind die Messwerte aus [66] für drei glasfaserverstärkte Polypropylene zusammen mit den nach Gl. (5.4) berechneten Geraden dargestellt. Dabei sind die in Anhang A und Anhang B tabellierten Parameter verwendet worden.

Nach Hsieh *et al.* [66] ist die Wärmekapazität $c_{p,GF}$ der Glasfasern geringfügig druck- und temperaturabhängig. Die Autoren fanden bei einer Erhöhung der Temperatur von 200 °C auf 303 °C eine Zunahme der Wärmekapazität der reinen Glasfasern um 0,1 J/(g K) und bei einer Druckerhöhung von 1 bar auf 70 bar eine Abnahme der Wärmekapazität um 0,02 J/(g K). Extrapoliert man diese Daten linear auf eine Temperaturänderung um 300 K bzw. eine Druckänderung um 2000 bar, so ändert sich die Wärmekapazität der Glasfasern maximal um 0,3 bzw. 0,6 J/(g K).

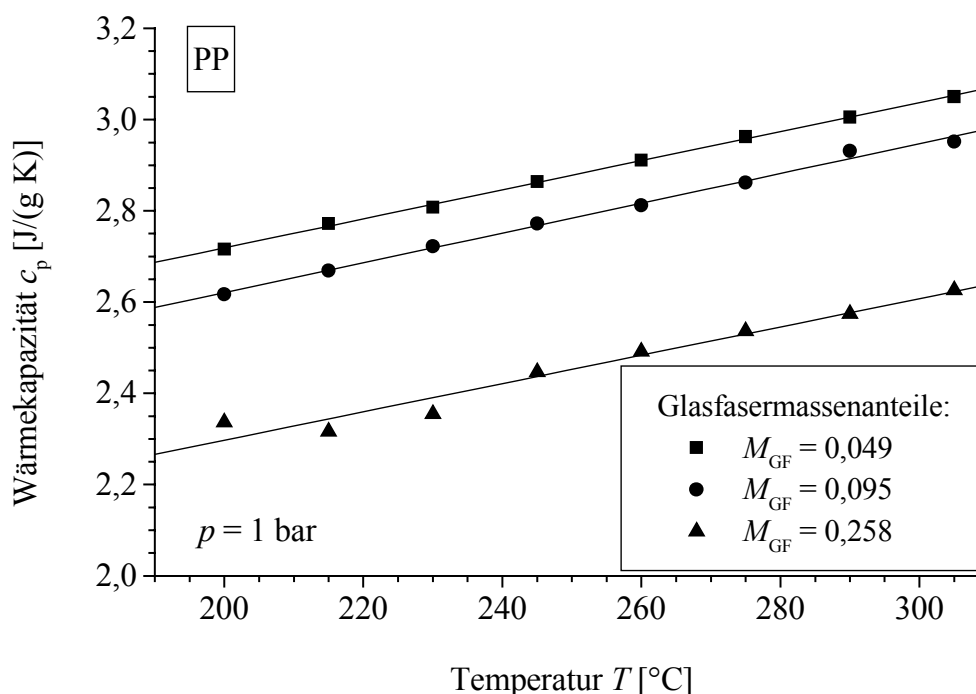


Abb. 5.3: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von drei glasfaserverstärkten Polypropylenen nach [66], eingezeichnete Geraden berechnet nach Gl. (5.4).

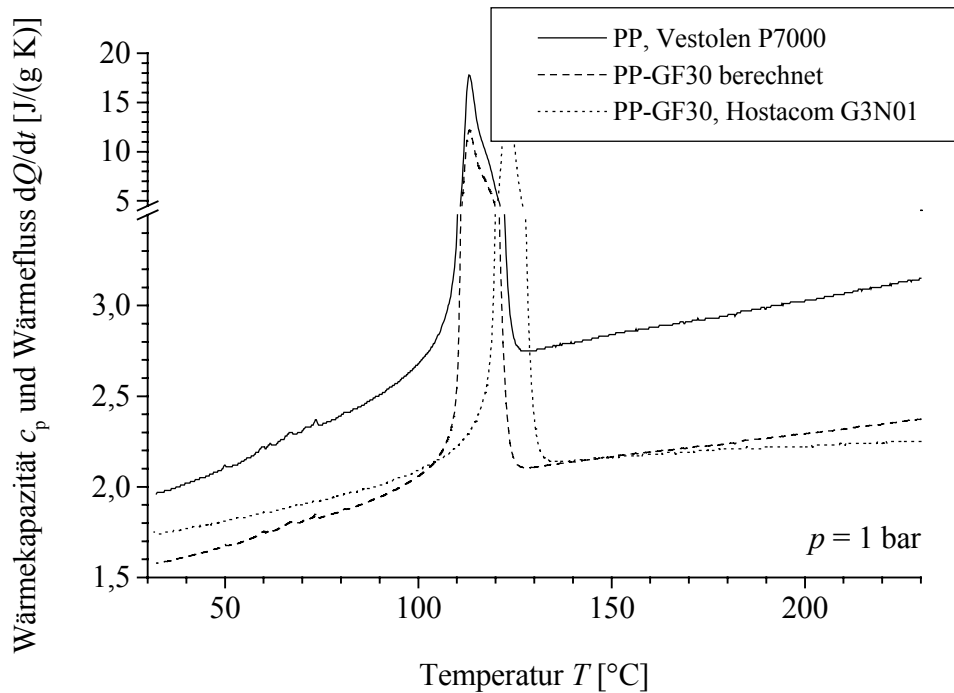


Abb. 5.4: Vergleich der gemessenen und berechneten Wärmekapazität von Polypropylen mit einem Massenanteil der Glasfasern von 0,32. Zusätzlich gezeigt ist die Wärmekapazität des unverstärkten Polypropylens sowie die Kristallisationswärme.

Für die hier verwendeten Polymere mit Massenanteilen von $M_{GF} \approx 0,3$ bedeutet dies nach Gl. (5.4) eine Änderung der Wärmekapazität $c_p(T, M_{GF}, M_c)$ um ca. $0,2 \text{ J/(g K)}$. Dieser Wert entspricht dem maximalen absoluten Messfehler. Daher werden die Temperatur- und die Druckabhängigkeit der Wärmekapazität der Glasfasern vernachlässigt und der konstante Wert $c_{p,GF} = 0,795 \text{ J/(g K)}$ [20] benutzt.

Die Abb. 5.4 zeigt die nach Gl. (5.4) aus den Messdaten des unverstärkten Polymers berechneten Wärmekapazitäten des glasfaserverstärkten Polypropylens. Rechnung und Messung stimmen für Polypropylen und Polybutylenterephthalat innerhalb von $0,2 \text{ J/(g K)}$, also innerhalb des experimentellen Fehlers, überein.

5.2.5 Abhängigkeit vom Druck

Die Druckabhängigkeit der Wärmekapazität von unverstärktem und glasfaserverstärktem Polypropylen im Schmelzbereich wurde von Hsieh *et al.* [66] gemessen. Die Autoren stellen fest, dass die Wärmekapazität im Schmelzbereich linear mit steigendem Druck abnimmt, wie in Abb. 5.5 für die zwei Temperaturen 200°C und 230°C gezeigt. Die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen 1 bar und 1960 bar beträgt bei beiden Temperaturen weniger als $0,5 \text{ J/(g K)}$ für das unverstärkte Polypropylen. Für das glasfaserverstärkte Polypropylen ist die Differenz der Wärmekapazitäten zwischen 1 bar und 1960 bar mit $0,4 \text{ J/(g K)}$ etwas geringer [66]. Diese Druckabhängigkeit ist geringer als die im vorigen Abschnitt angegebene, die

ausgehend von Daten derselben Autoren [66] aus den Werten für die reinen Glasfasern berechnet worden ist.

Die Wärmekapazität von Polypropylen nimmt bei einer Erwärmung von 30 °C auf 280 °C um etwa 1 J/(g K) zu, während der Fehler bei der Bestimmung der Wärmekapazität 0,2 J/(g K) beträgt. Da eine Druckerhöhung eine maximale Änderung der Wärmekapazität um 0,5 J/(g K) bewirkt, wird in dieser Arbeit darauf verzichtet, den Druckeinfluss auf die Wärmekapazität für alle Materialien zu quantifizieren und durch eine Gleichung zu beschreiben. Es werden die Wärmekapazitäten bei Normaldruck verwendet.

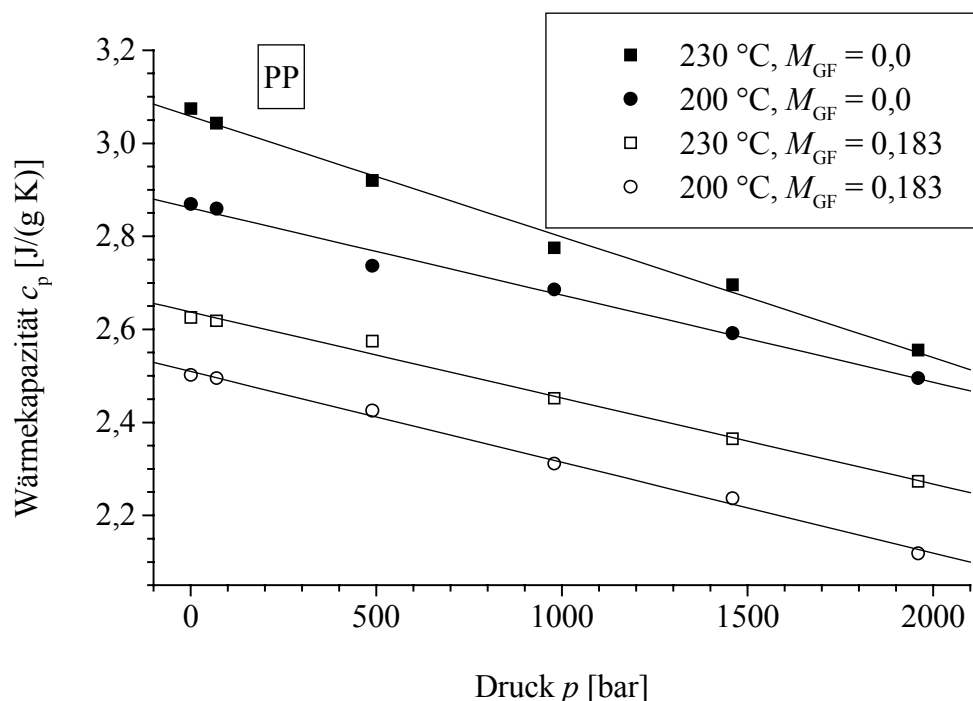


Abb. 5.5: Druckabhängigkeit der Wärmekapazität von unverstärktem und glasfaserverstärkten Polypropylen bei zwei Temperaturen nach [66].

5.3 Spezifisches Volumen

5.3.1 Messmethode

Das spezifische Volumen wurde für alle Materialien nach dem in Abb. 5.6 dargestellten Messprinzip [67] in einer so genannten Kolben-pvT-Anlage bestimmt. Die Probe befindet sich in einem beheiz- und kühlbaren Stahlzylinder mit bekanntem Innendurchmesser d . Über einen Messstempel wird auf die Probe eine Kraft F aufgebracht, die in der Probe aufgrund der federnden Lagerung des Zylinders einen hydrostatischen Druck p erzeugt. Bei Änderungen der Parameter Temperatur T und Druck p oder bei Phasenumwandlungen ändert sich das Volumen V , das eine Probe der Masse m einnimmt. Die Volumenänderung wird durch eine

Stempelbewegung ausgeglichen und der dazu nötige Verfahrweg des Stempels gemessen, so dass das spezifische Volumen ν einer Probe als Funktion der Temperatur T und des Drucks p gemessen werden kann. Der zugängliche Messbereich umfasst Temperaturen von Raumtemperatur bis 420 °C und Drücke von 100 bis 2000 bar. Hier wurden die Proben isobar abgekühlt.

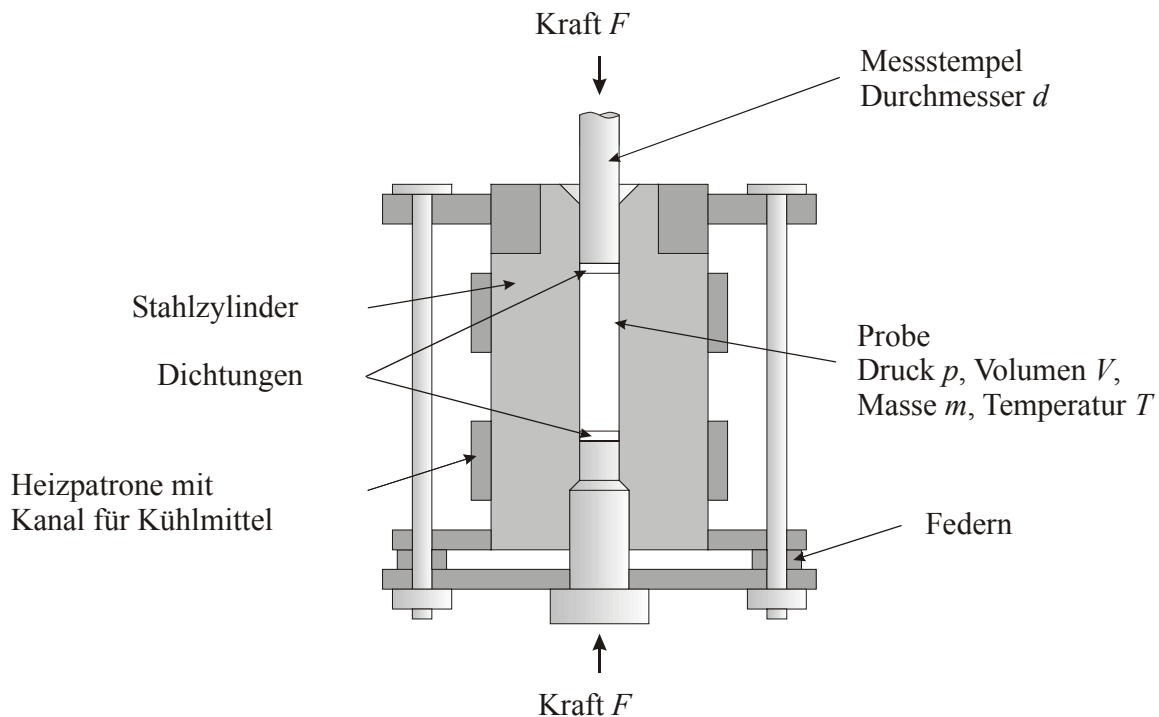


Abb. 5.6: Skizze der Messzelle für das spezifische Volumen in dem Gerät der Firma Haake.

In dem Druckbereich von 100 bis 2000 bar werden Luftpinschlüsse und Vakuolen bis auf sehr kleine Volumina komprimiert. Da Vakuolen keine Masse enthalten und Luft im Vergleich zu Polymeren eine tausendfach kleinere Dichte bei Normalbedingungen hat, ist der Fehler aufgrund von Luftpinschlüssen und Vakuolen vernachlässigbar. Masseverluste durch Ausgasungen oder entweichendes Polymer sind eine weitere potenzielle Fehlerquelle, die minimiert wird, indem vor jedem Experiment die Probe bei Maximaldruck vorkomprimiert wird. Es wird davon ausgegangen, dass ein weiterer Masseverlust während des Experiments nicht stattfindet. Nach dem Abschluss des Experiments wird die Probenmasse bestimmt, die zur Berechnung des spezifischen Volumens benötigt wird.

Die aus Mehrfachmessungen ermittelten experimentellen Fehler betragen ca. ± 5 bar für den Druck, $\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ für das spezifische Volumen und $\pm 2 \text{ K}$ für die Temperatur.

5.3.2 Ergebnisse

Die Abb. 5.7 zeigt das mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode gemessene spezifische Volumen von Polypropylen als Funktion der Temperatur für mehrere Drücke beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze mit 2,5 K/min.

Schmelzbereich

Bei den reinen Polymeren steigt im Schmelzbereich das spezifische Volumen bei konstantem Druck linear mit steigender Temperatur an, d.h. der thermische Ausdehnungskoeffizient ist in diesem Temperaturbereich eine positive Konstante. Dieses Verhalten wird von der Theorie der freien Volumina erklärt [68], nach der sich das Gesamtvolumen der Schmelze aus dem Partialvolumen der Moleküle, dass diese auf Grund der Molekülschwingungen beanspruchen, und dem Volumen der Leerstellen zwischen den Molekülen zusammensetzt. Beide Volumina nehmen beim Erwärmen einer Schmelze linear mit steigender Temperatur zu. Bei höheren Drücken sinkt aufgrund der Kompressibilität beider Partialvolumen das spezifische Volumen der Schmelze. Außerdem führt die größere Kompressibilität des freien Volumens im Vergleich zum Partialvolumen der Moleküle zu einer geringeren thermischen Ausdehnung der Schmelze und damit zu einer geringeren Steigung.

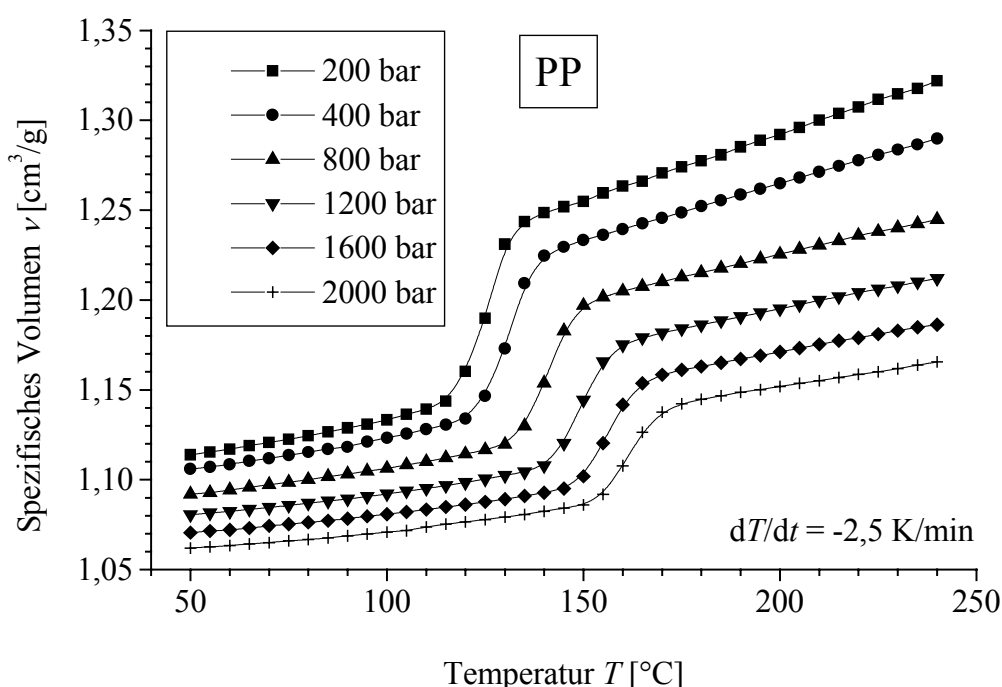


Abb. 5.7: Gemessene Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens von Polypropylen beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze mit 2,5 K/min unter Druck.

Übergangsbereich

Beim weiteren Abkühlen kristallisiert ein Teil des Polymers. Da Kristalle ein kleineres spezifisches Volumen als die Schmelze haben, sinkt das spezifische Volumen der semikristallinen Materialien im Übergangsbereich. Der Druck beeinflusst die Kristallisation derart, dass die Phasenumwandlung mit zunehmendem Druck bei höheren Temperaturen stattfindet. Dabei ist die Breite des Übergangsbereichs, also die Zeit vom Beginn bis zum Ende der Kristallisation, unabhängig vom Druck. Im Fall des Polypropylen beträgt die Breite des Übergangsbereichs ca. 25 K. Dies entspricht bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 2,5 K/min

einer Zeit von 10 min. Beim Polybutylenterephthalat findet man ca. 21 K, oder entsprechend 4,2 min bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min.

Feststoffbereich

Neben dem spezifischen Volumen sind im Allgemeinen auch die Kompressibilität und die thermische Ausdehnung der Kristalle kleiner als in der Schmelze. Daher sind die Steigung und der Abstand der Kurven im Feststoffbereich geringer als im Schmelzebereich.

Glasfaserverstärkte Materialien

Die glasfaserverstärkten Materialien zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten wie die unverstärkten Materialien, da sich die spezifischen Volumina der Glasfasern und der Polymere entsprechend ihrer Massenanteile addieren und das spezifische Volumen der Glasfasern im Temperaturbereich von 0°C bis 330°C als konstant angenommen werden kann. Da Glas eine höhere Dichte als die untersuchten Polymere hat, ist das spezifische Volumen der glasfaserverstärkten Materialien generell kleiner als das der unverstärkten.

In den glasfaserverstärkten Materialien kristallisiert das Polymer während des Abkühlens aus der Schmelze bei höheren Temperaturen. Für Polypropylen beträgt die Verschiebung ca. 15 K, für Polybutylenterephthalat ca. 10 K. Auf die Druckabhängigkeit der Kristallisation, also die Verschiebung des Übergangsbereiches zu höheren Temperaturen mit höheren Drücken, haben die Glasfasern keinen signifikanten Einfluss.

5.3.3 Abhängigkeit von Temperatur und Druck

Das spezifische Volumen vieler Polymere kann im Schmelzebereich durch die empirische Tait-Gleichung bei gegebener Temperatur T und gegebenem Druck p berechnet werden [69]:

$$v_{amorph}(T, p) = v_{a0}(T) \cdot \left(1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right). \quad (5.5)$$

Dabei ist $C = 0,0894$ eine universelle Konstante. Das spezifische Volumen $v_{a0}(T)$ bei 0 bar kann durch eine Geradengleichung beschrieben werden [69]:

$$v_{a0}(T) = v_{a1} + v_{a2} \cdot T, \quad (5.6)$$

während sich für den Parameter $B(T)$ im Druckbereich von $0 \leq p \leq 2B$ ein Exponentialansatz:

$$B(T) = v_{a3} \cdot \exp(-v_{a4} \cdot T), \quad (5.7)$$

bewährt hat [69]. Mit Bilinear- oder Bipolynomialansätzen mit weniger oder gleich vielen Parametern wie in der Tait-Gleichung konnten keine ebenso guten Anpassungen an die Messdaten erreicht werden, da das spezifische Volumen der Schmelze nicht linear oder quadratisch vom Druck (bei konstanter Temperatur) abhängt. Daher wurde in dieser Arbeit die Tait-Gleichung zur Beschreibung der spezifischen Volumina von Polymeren ausgewählt.

In der Literatur finden sich für Polypropylen [70] und Polybutylenterephthalat [71] Untersuchungen an mehreren Handelstypen dieser und auch anderer Polymere, die die weite Anwendbarkeit der Tait-Gleichung bestätigen.

5.3.4 Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad

Im Feststoffbereich liegen amorphe und kristalline Bereiche vor, deren spezifische Volumina v_{cryst} und v_{amorph} sich entsprechend der Massenanteile M_c bzw. $1-M_c$ addieren:

$$v_{\text{semi}}(T, p) = M_c \cdot v_{\text{cryst}} + (1 - M_c) \cdot v_{\text{amorph}}(T, p). \quad (5.8)$$

Hieber [70] passt das spezifische Volumen von semikristallinem Polypropylen nach Gl. (5.8) an, wobei er annimmt, dass der kristalline Massenanteil M_c und das spezifische Volumen der kristallinen Bereiche v_{cryst} konstant sind. In Kap. 4.5.2 ist für Polypropylen ein mit zunehmendem Druck abnehmender Endkristallisationsgrad eingeführt worden, so dass die von Hieber [70] angewendete Mischungsregel um diesen Effekt erweitert wird. Um eine gute Anpassung an die Messdaten zu gewährleisten, darf dann allerdings die Kompressibilität der Kristalle nicht mehr vernachlässigt werden.

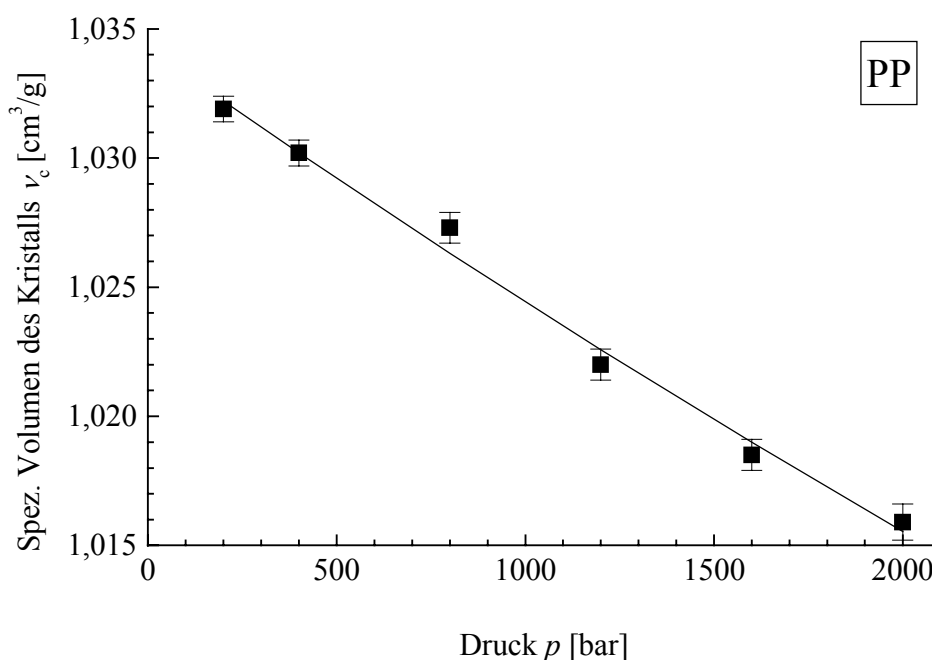


Abb. 5.8: Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens der kristallinen Bereiche von Polypropylen im Temperaturbereich von 50 °C bis 110 °C; die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung der Gl. (5.10) an die Daten unter Berücksichtigung der Messfehler.

Daher wird das spezifische Volumen von semikristallinen Polymeren durch folgende Gleichung beschrieben:

$$v_{semi}(T, p) = M_c(p) \cdot v_{cryst}(p) + (1 - M_c(p)) \cdot v_{amorph}(T, p), \quad (5.9)$$

in der das druckabhängige spezifische Volumen der Kristalle wieder durch eine Tait-Gleichung ausgedrückt wird:

$$v_{cryst}(T, p) = v_{c0}(T) \cdot \left(1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right), \quad (5.10)$$

bei der die Parameter v_{c2} und v_{c4} , die den Temperatureinfluss modellieren, zu Null gesetzt werden.

Die Abhängigkeit des spezifischen Volumens der kristallinen Bereiche vom Druck wird für Polypropylen durch eine Anpassung der Gl. (5.9) an die in Abb. 5.7 gezeigten Messdaten ermittelt und in Abb. 5.8 aufgetragen. Die Parameter der Anpassung sind in Anhang B tabellarisch aufgeführt.

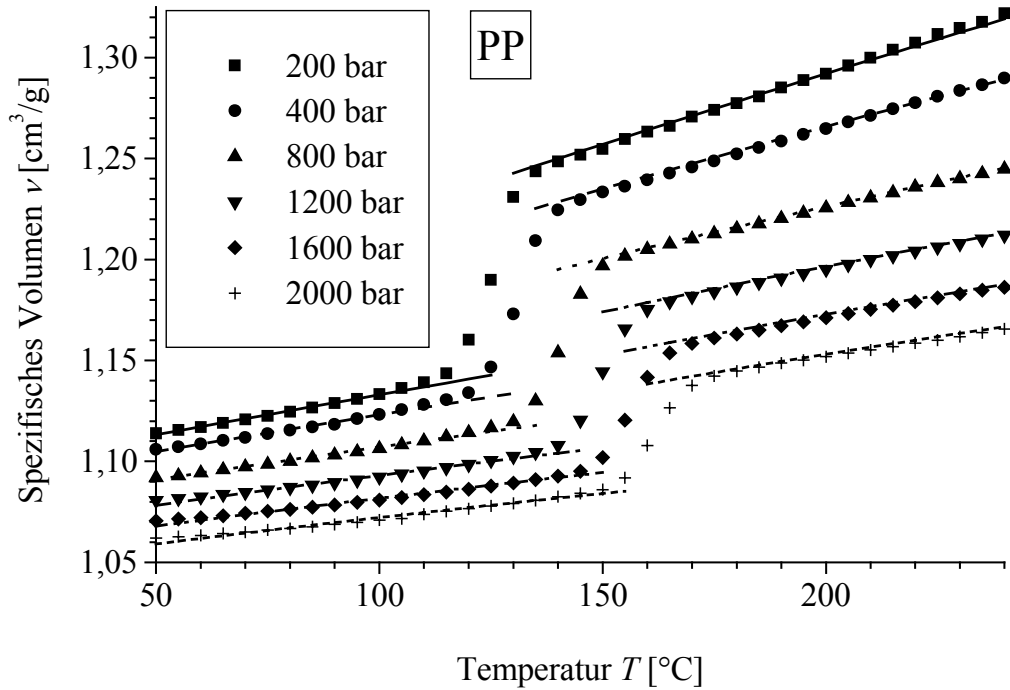


Abb. 5.9: Gemessene und mit den Gln. (5.5) bis (5.7) und (5.9) angepasste Temperatur- und Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens von Polypropylen.

Das auf 0 bar extrapolierte spezifische Volumen der Kristalle beträgt $1,0343(6) \text{ cm}^3/\text{g}$. Die Werte, die aus der Röntgenstrukturaufklärung für die α -Phase und für die γ -Phase von Polypropylen berechnet werden (vgl. Anhang A), weichen um bis zu 3,2 % hiervon ab. Aus der Steigung der Anpassfunktion $v_{cryst}(T, p)$ in Abb. 5.8 ergibt sich nach der Gleichung:

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (5.11)$$

eine Kompressibilität der Kristalle von $\kappa = 9,03 \cdot 10^{-6}$ bis $9,18 \cdot 10^{-6}$ 1/bar im Temperaturbereich von 50 °C bis 110 °C für Drücke von 200 bar bis 2000 bar. Dieses Ergebnis liegt in derselben Größenordnung wie Werte, die Wang *et al.* [68] für Polypropylen gefunden haben. Dort nimmt die Kompressibilität Werte von $\kappa = 1,94 \cdot 10^{-6}$ 1/bar bei 30 °C und 2000 bar bis $\kappa = 5,67 \cdot 10^{-6}$ 1/bar bei 110 °C und 200 bar an. Somit liefert die Anpassung der Gln. (5.5) bis (5.10) an die Messdaten physikalisch sinnvolle Werte für das spezifische Volumen und die Kompressibilität von Kristallen aus Polypropylen. Abb. 5.9 zeigt zusätzlich zu den Messdaten der Abb. 5.7 die mit den Gln. (5.5) bis (5.7) und (5.9) erzielten Anpassungen.

Die Messdaten des Polybutylenterephthalats werden nach der gleichen Vorgehensweise wie beim Polypropylen angepasst. Mit den Gln. (5.5) bis (5.7) wird das spezifische Volumen der Schmelze beschrieben, mit Gl. (5.9) das des semikristallinen Polymers und mit Gl. (5.10) das der Kristalle. Anders als beim Polypropylen kann nach den in Kap. 4.5.2 vorgestellten Ergebnissen angenommen werden, dass der Anteil der kristallinen Phase nicht signifikant vom Druck beim Erstarren abhängt. Außerdem zeigt das spezifische Volumen der Kristalle $v_{\text{cryst}}(T, p)$, anders als beim Polypropylen, eine nichtlineare Abhängigkeit von der Temperatur, so dass ein Polynom zweiten Grades statt einer Geraden nach Gl. (5.6) für $v_{c0}(T)$ benutzt wird:

$$v_{c0}(T) = v_{c1} + v_{c2} \cdot T + v_{c3} \cdot T^2. \quad (5.12)$$

Die Koeffizienten in Gl. (5.7) für den kristallinen Bereich werden dementsprechend v_{c4} und v_{c5} genannt. Die mit den in Anhang B tabellarisch aufgeführten Parametern erzielten Anpassungen beschreiben die Messdaten für Temperaturen größer als ca. 90 °C sehr gut, vgl. Abb. 5.10. Die Abweichung bei Temperaturen unterhalb von 90 °C können auf den Glasübergang zurückgeführt werden, da eine glasig erstarrte Schmelze eine geringere Kompressibilität und thermische Ausdehnung zeigt als eine nicht glasig erstarrte. Nach eigenen kalorimetrischen Messungen tritt der Glasübergang bei Umgebungsdruck bei $T_g^0 = 38(4)$ °C auf, vgl. Kap. 5.2. Allerdings hängen die Werte für die Temperaturen des Glasübergangs von der Messmethode ab. Der Glasübergang ist kein Phasenübergang. Er wird durch die Abkühlgeschwindigkeit bzw. die Messfrequenz beeinflusst. Daher können sich die Angaben zur Glastemperatur eines Polymers in der Literatur um bis zu 50 K unterscheiden. Für Polypropylen und Polybutylenterephthalat werden in Tab. A.1 Werte aus der Literatur für die Glastemperatur genannt. So wurde aus Messungen des spezifischen Volumens von Polybutylenterephthalat die folgende druckabhängige Glasübergangstemperatur bestimmt [71]:

$$T_g^p = 69 \text{ °C} + 0,01 \frac{\text{K}}{\text{bar}} \cdot p. \quad (5.13)$$

Der durch Gl. (5.13) gegebene Temperaturbereich entspricht dem Bereich in Abb. 5.10, in dem die ohne Berücksichtigung des Glasübergangs berechneten spezifischen Volumina von dem gemessenen abweichen.

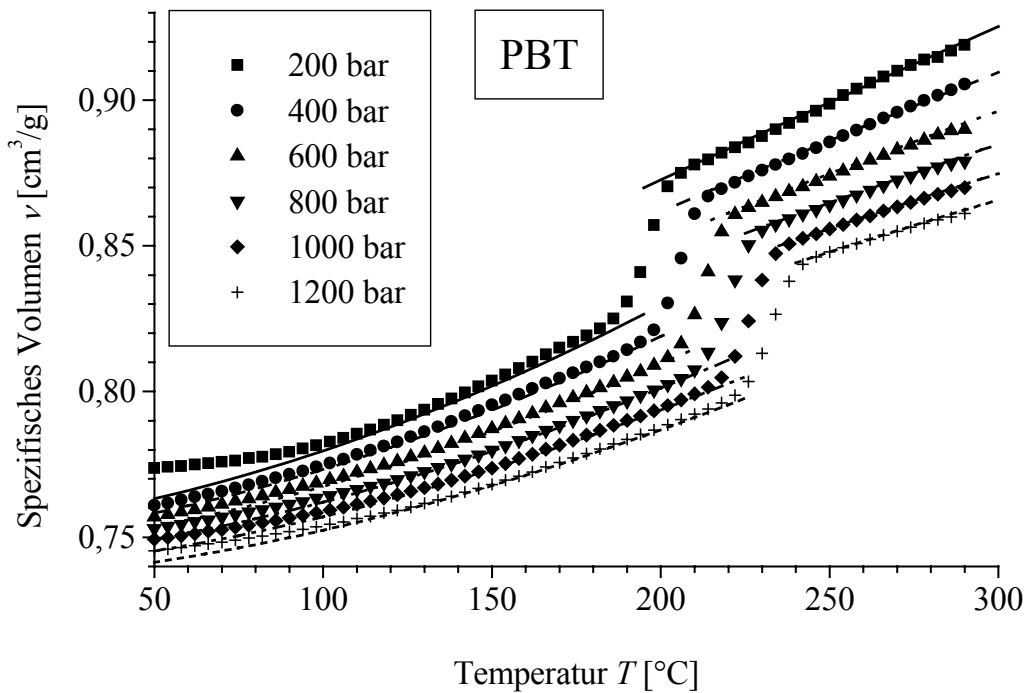


Abb. 5.10: Gemessene und mit den Gln. (5.5) bis (5.7) und (5.9) angepasste Temperatur- und Druckabhängigkeit des spezifischen Volumens von PBT (Ultradur B4500).

5.3.5 Abhängigkeit vom Glasfaseranteil

Enthält das Material Glasfasern, addieren sich die spezifischen Volumina der Glasfasern v_{GF} und des semikristallinen Polymers v_s entsprechend ihrer Massenanteile M_{GF} und $1-M_{\text{GF}}$:

$$v(T, p) = M_{\text{GF}} \cdot v_{\text{GF}} + (1 - M_{\text{GF}}) \cdot v_s(T, p) \quad (5.14)$$

$$v_s(T, p) = M_c(T, p) \cdot v_{\text{cryst}}(T, p) + (1 - M_c(T, p)) \cdot v_{\text{amorph}}(T, p)$$

Der Massenanteil M_{GF} und das spezifische Volumen v_{GF} der Glasfasern werden im Temperaturbereich von 0°C bis 330°C als konstant angenommen. Die Abb. 5.11 zeigt am Beispiel des Polyamid 6.6 die bei einem Druck von 200 bar und einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 K/min gemessenen spezifischen Volumina für eine Variation des Glasfasergehalts von $M_{\text{GF}} = 0,15$ bis $M_{\text{GF}} = 0,50$. Die Messkurven sind entsprechend dem Glasfasergehalt des Materials entlang der y-Achse verschoben. Dies zeigen die nach Gl. (5.14) für einen Glasfasermassenanteil von $M_{\text{GF}} = 0,0$ aus den Messwerten berechneten Kurven im oberen Teil von Abb. 5.11 deutlich, da sie überwiegend deckungsgleich sind. Die Abweichungen werden kleiner als $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$, wenn statt der Glasfasergehalte $M_{\text{GF}} = 0,15$ und $M_{\text{GF}} = 0,50$ die Werte

$M_{GF} = 0,16$ bzw. $M_{GF} = 0,51$ benutzt werden. Dies ist ein bei der Bestimmung von Glasfasergehalten üblicher Fehlerbereich.

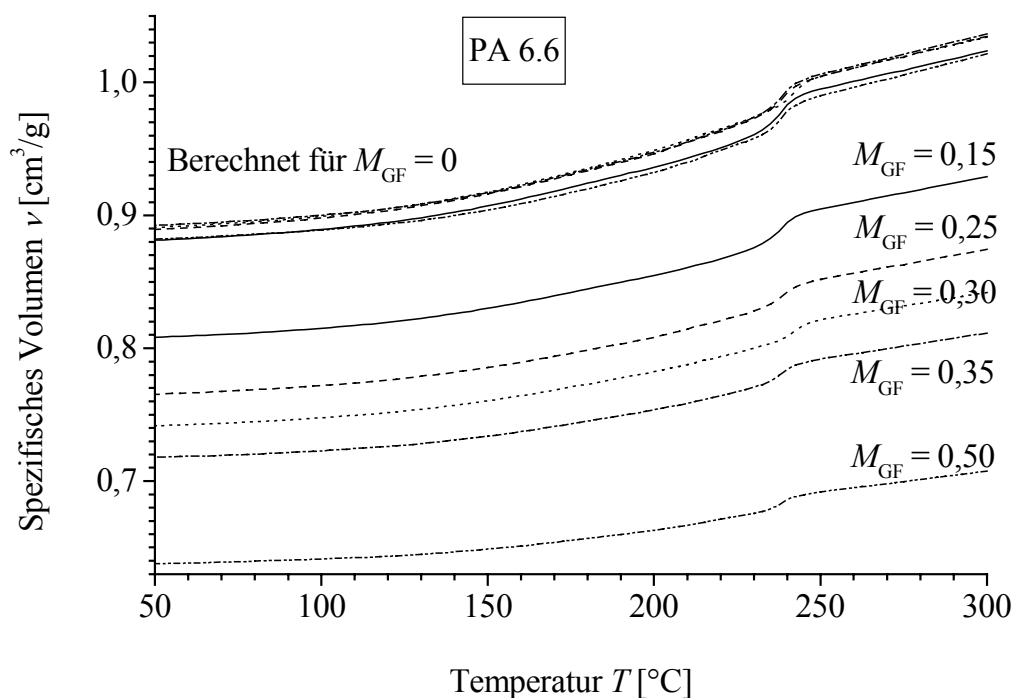


Abb. 5.11: Gemessene spezifische Volumina von Polyamiden (Ultrad A3W G3 bis G10) mit Glasfasergehalten von $M_{GF} = 0,15$ bis $M_{GF} = 0,50$ sowie für $M_{GF} = 0,0$ mit Gl. (5.14) aus diesen Daten berechnetes spezifisches Volumen bei 200 bar.

Dass die Kurven in Abb. 5.11 auch im Bereich der Kristallisation aufeinander fallen, legt nahe, dass die Kristallisationskinetik nicht von einer Variation des Glasfasergehalts von $M_{GF} = 0,15$ bis $M_{GF} = 0,50$ beeinflusst wird. Oberhalb eines Massenanteils $M_{GF} = 0,15$ wirkt sich eine Steigerung des Glasfasergehalts nicht auf die Keimbildung aus und beeinflusst nur die thermischen Stoffwerte. Daher wurden hier die Eigenschaften der Glasfasern und der Polymere nach Mischungsregeln, wie sie durch Gl. (5.14) gegeben sind, überlagert.

Dies wird weiter durch Messungen belegt, bei denen ein Parameter wie der Druck variiert wird, der sich auf das spezifische Volumen $\nu_a(T,p)$ bzw. $\nu_c(T,p)$ des Polymers, nicht aber auf das der Glasfasern ν_{GF} auswirkt. Abb. 5.12 zeigt das mit Gl. (5.14) berechnete spezifische Volumen von PP-GF30 (Hostacom G3N01) für mehrere Drücke, wobei die für reines Polypropylen ermittelten Parameter aus Anhang B und für die Glasfasern Literaturdaten und eigene Messwerte aus Anhang A benutzt wurden. Die Gl. (5.14) hat im gesamten Temperaturbereich von 0 °C bis 330 °C Gültigkeit, wenn man annimmt, dass der kristalline Massenanteil M_c aufgrund der Kristallisation beim Abkühlen als von der Temperatur abhängig betrachtet werden kann. Das berechnete spezifische Volumen von PP-GF30 stimmt im Schmelzebereich sehr gut (bis auf $\pm 0,002$ cm³/g, entspricht einem relativen Fehler von $\pm 0,2$ %) mit den Messwerten überein. Die Abweichung im Feststoffbereich ist für Drücke oberhalb von 1200 bar und Temperaturen unterhalb von ca. 60 °C größer als $\pm 0,002$ cm³/g.

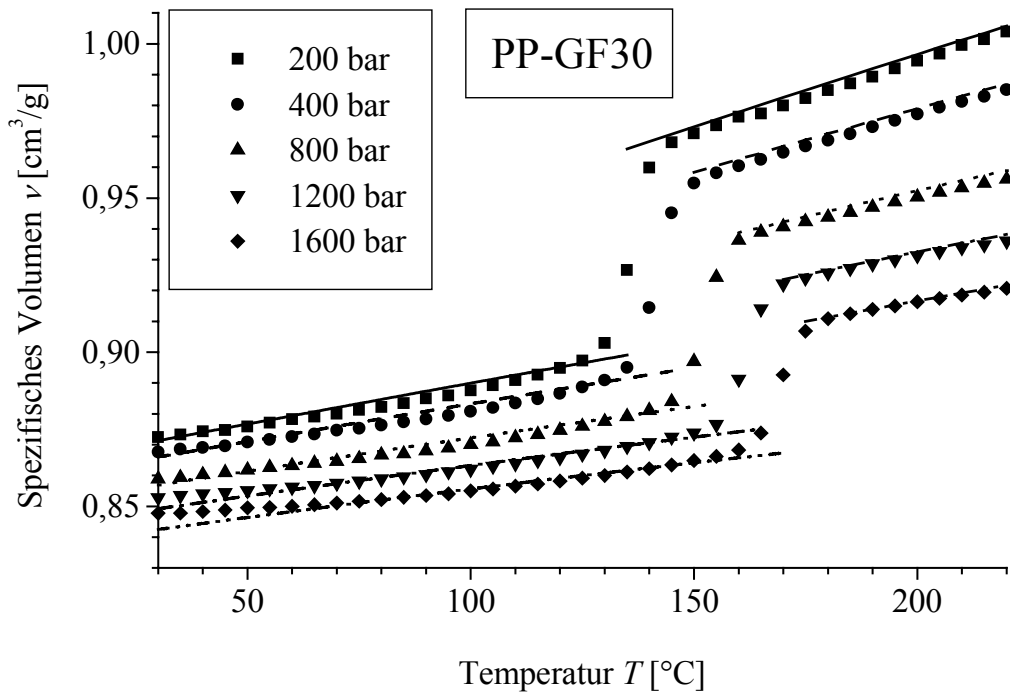


Abb. 5.12: Gemessene und mit der Gl. (5.14) unter Verwendung von Gln. (5.5) bis (5.10) berechnete Temperatur- und Druckabhängigkeit (durchgezogene Linien) des spezifischen Volumens von PP-GF (Hostacom G3N01) für einen Glasfasergehalt von $M_{GF} = 0,329$.

Auch für das glasfaserverstärkte Polybutylenterephthalat kann das spezifische Volumen nach Gl. (5.14) nach dem oben geschilderten Verfahren ermittelt werden. Die Abweichung der berechneten von den gemessenen spezifischen Volumina ist für Temperaturen größer als 100 °C ähnlich klein wie beim Polypropylen. Unterhalb von 100 °C wird die Abweichung wegen des Glasübergangs bei 69 °C (bei 1 bar) größer.

5.4 Wärmeleitfähigkeit

5.4.1 Messmethode

Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach der Methode der linienförmigen Wärmequelle [72] mit einem Gerät der Firma Haake [67] gemessen.

Hierbei wird angenommen, dass eine unendliche lange und dünne linienförmige Wärmequelle in dem unendlich ausgedehnten Material liegt, dessen Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden soll. Als Wärmequelle dient ein Draht, durch den für eine begrenzte Zeit ein elektrischer Strom fließt. Die hierdurch erzeugte Wärmemenge wird an das umgebende Material abgegeben und erzeugt eine Temperaturverteilung. An jedem Ort hängen die Temperaturen logarithmisch von der Zeit ab. In dem Gerät der Firma Haake (vgl. Abb. 5.13) wird eine Temperatur durch ein Thermoelement, das an der Mitte des Heizdrahts angebracht ist,

gemessen. Heizdraht und Thermoelement befinden sich in einem Messfinger in der Mitte der zylindrischen Polymerprobe. Diese befindet sich in einem Stahlzylinder dessen Temperatur T über Heizbänder kontrolliert werden kann. Zusätzlich kann durch einen Stempel eine Kraft F aufgebracht werden, die in der Probe einen Druck p bis zu 2000 bar erzeugt.

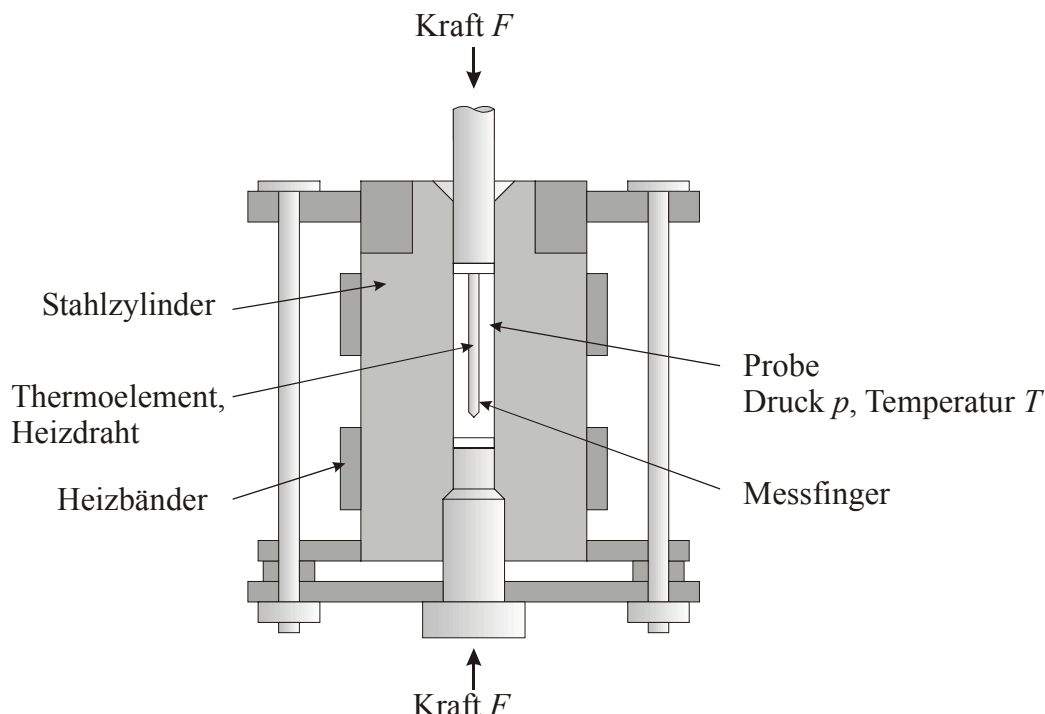


Abb. 5.13: Skizze der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle in dem Gerät der Firma Haake.

Für die Messung wurde das Material zunächst aufgeschmolzen. Danach wurde ein konstanter Druck in der Probe aufgebaut. Von der Temperatur der Schmelze wurde die Probe auf vorher eingestellte Temperaturen abgekühlt, bei denen mehrere Messungen der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt und gemittelt wurden. Die Wärmeleitfähigkeit wurde daher nicht bei einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit ermittelt, wie dies bei den Messungen der Wärmekapazität und des spezifischen Volumens der Fall war.

Eine Einschränkung der Methode besteht darin, dass die Probe zum Entfernen des Messfingers wieder aufgeschmolzen werden muss, so dass weitere Untersuchungen des Endzustands der Probe wie deren Morphologie oder der Endkristallisationsgrad unmöglich sind. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Bei der Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit durch Gleichungen wurde angenommen, dass die Wärmeleitfähigkeit eine isotrope Stoffgröße ist. Für glasfaserverstärkte Materialien ist allerdings bekannt, dass eine nicht gleichmäßige Orientierungsverteilung der Glasfasern eine Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit hervorruft [73, 74]. Dieser Effekt wird hier nicht berücksichtigt, da bei allen Experimenten die Proben aus verpressten, unorientierten Granulatkörnern oder aus der inneren Schicht von Spritzgießteilen präpariert wurden und

somit von einer makroskopisch gleichmäßigen Orientierungsverteilung der Glasfasern in den Proben ausgegangen werden kann.

5.4.2 Ergebnisse

Die mit der Methode der linienförmigen Wärmequelle bei einem konstanten Druck von 200 bar bestimmten Wärmeleitfähigkeiten sind für das mit Glasfasern verstärkte Polybutylenterephthalat in Abb. 5.14 über der Temperatur aufgetragen.

Auch hier zeigt sich, dass beim Abkühlen drei Bereiche durchlaufen werden: der Schmelze-, der Übergangs- und der Feststoffbereich. Sowohl beim Polypropylen wie auch beim Polybutylenterephthalat sinkt die Wärmeleitfähigkeit in der Schmelze und im Feststoffbereich mit geringer werdender Temperatur, wobei die Temperaturabhängigkeit im semikristallinen Polymer größer ist. Die Wärmeleitfähigkeit steigt beim Abkühlen im Übergangsbereich von dem Wert der Schmelze auf einen größeren Wert im semikristallinen Polymer. Die glasfaserverstärkten Materialien zeigen eine insgesamt höhere Wärmeleitfähigkeit als die unverstärkten, da die Wärmeleitfähigkeit von Glas höher ist als die von Polymeren.

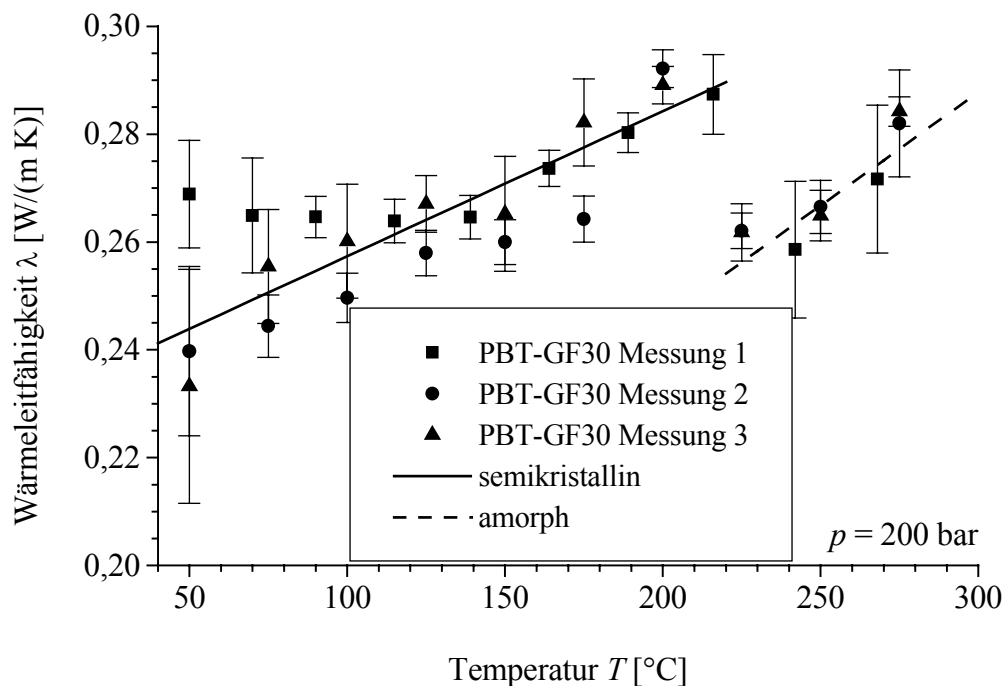


Abb. 5.14: Mehrfachmessung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von PBT-GF30 (Ultradur B4300 G6) bei 200 bar.

An die in Abb. 5.14 dargestellten eigenen Messungen der Wärmeleitfähigkeit von verstärktem Polybutylenterephthalat wurden Regressionsgeraden angepasst. Unter Berücksichtigung der Fehler der Anpassungen wurden die Parameter jeweils einer Geraden (vgl. Abb. 5.14) für das amorphe und das semikristalline verstärkte Polymer bestimmt. In einem Streuband von ca. 0,01 W/(m K) um die Geraden liegen 95 % aller Messwerte.

Die in Abb. 5.15 dargestellten, mit den gleichen Geräten in zwei anderen Gruppen [75, 76] gewonnenen Ergebnisse belegen allerdings, dass bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit absolute Fehler von $\pm 0,045 \text{ W/(m K)}$ bzw. $\pm 25 \%$ zu erwarten sind. Dies sind systematische Abweichungen, die durch die Kalibrierung der Geräte begründet sind.

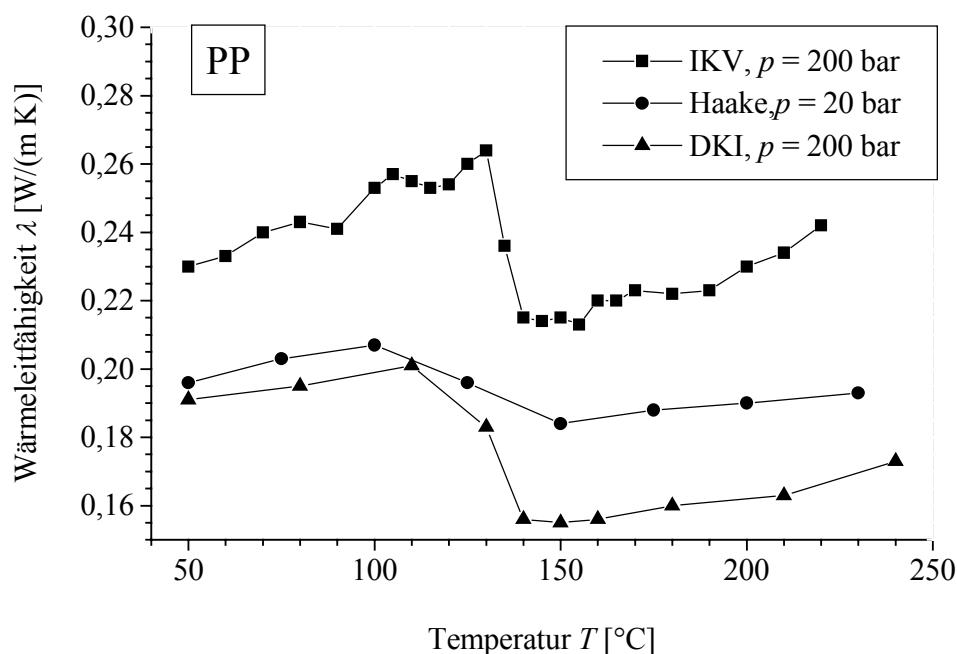


Abb. 5.15: Mehrfachmessung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen bei 20 bar und 200 bar.

5.4.3 Abhängigkeit von Temperatur und Druck

In elektrischen Isolatoren, wie die in dieser Arbeit betrachteten Polymere es sind, wird die Wärmeenergie in Form von Phononen transportiert. Aus der Debyeschen Theorie ergibt sich eine Proportionalität der Wärmeleitfähigkeit λ in einem Polymer zu dessen Wärmekapazität c_p , zur Dichte ρ , zur mittleren freien Weglänge l eines Phonons und zur Schallgeschwindigkeit v , mit der sich elastische Wellen im Festkörper bewegen [77]:

$$\lambda \approx c_p \cdot \rho \cdot v \cdot l. \quad (5.15)$$

Die mittlere freie Weglänge l entspricht dem Abstand der Moleküle. Hiernach kann man erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dichte zunimmt, wie es für die semikristallinen Proben im Vergleich zu amorphen Proben der Fall ist und wie auch Abb. 5.16 für drei Messungen des Polypropylen zeigt, bei denen eine Dichteänderung durch eine Druckänderung hervorgerufen wird.

Zur Anpassung einer Gleichung, die die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Schmelzebereich beschreibt, wurden Messungen an Polypropylen [76] und Polybutylente-

rephthalat bei mehreren Drücken durchgeführt. Die Ergebnisse sind für Polybutylenterephthalat in der Abb. 5.17 dargestellt.

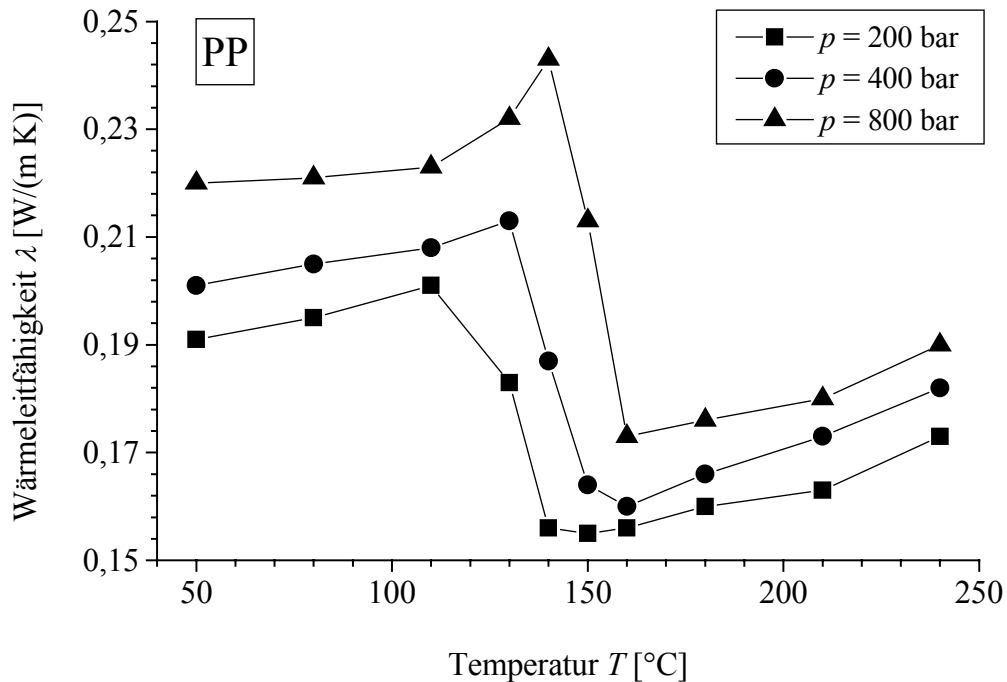


Abb. 5.16: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen bei drei verschiedenen Drücken.

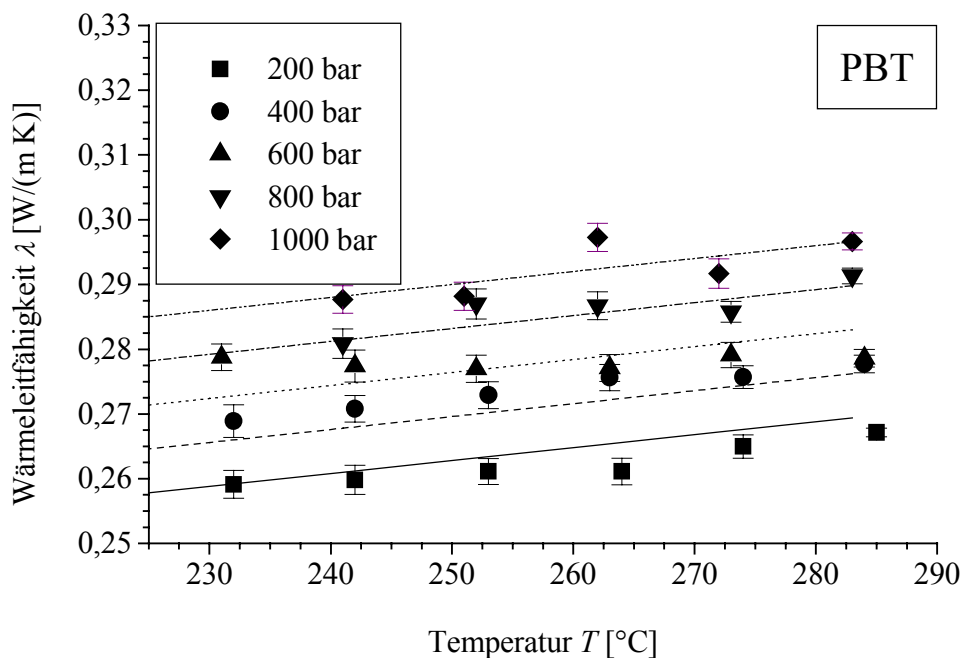


Abb. 5.17: Gemessene Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von PBT (Ultra-dur B4500) im Schmelzbereich bei verschiedenen Drücken (die Fehler stammen aus Mehrfachmessungen, die Geraden sind mit der Gl. (5.16) an die Messwerte angepasst).

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit im Schmelzebereich lässt sich mit einem Ansatz durch eine Bilinearfunktion beschreiben:

$$\lambda_a(T, p) = \lambda_{a1} + \lambda_{a2} \cdot p + (\lambda_{a3} + \lambda_{a4} \cdot p) \cdot T, \quad (5.16)$$

für den die Koeffizienten in Anhang B tabellarisch angegeben sind. Die Verwendung der Tait-Gleichung wie bei der Beschreibung des spezifischen Volumens führt wegen der relativ großen Messfehler nicht zu einer besseren Anpassung.

Die mit Gl. (5.16) berechneten Wärmeleitfähigkeiten werden ebenfalls in der Abb. 5.17 gezeigt und geben die Messwerte im Rahmen der Messfehler gut wieder.

5.4.4 Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad

Bei der Kristallisation einer ruhenden, isotropen Schmelze, wie sie bei den Messungen vorlag, entstehen Sphärolithe. Diese bestehen aus radial verlaufenden kristallinen Lamellen, die von amorphen Bereichen umgeben sind. Die Wärmeleitfähigkeit in den kristallinen Lamellen ist wegen der größeren Packungsdichte der Moleküle größer als in den amorphen Bereichen zwischen den Lamellen und um die Sphärolithe. Betrachtet man ein Volumen mit vielen Sphärolithen, so sind die Lamellen statistisch im Volumen verteilt und orientiert und bis auf wenige Berührungspunkte immer von amorphen Bereichen mit niedriger Wärmeleitfähigkeit umgeben. Die Wärmeleitfähigkeit des semikristallinen Polymers ergibt sich aus der Überlagerung der Wärmeleitfähigkeiten der amorphen und der kristallinen Phase abhängig von deren Volumenanteilen. Die theoretischen Grenzen für die Wärmeleitfähigkeit des semikristallinen Polymers werden durch das Reihenschaltungs- und das Parallelschaltungsmodell gegeben. Alle Modelle, die die Geometrie der Phase mit dem geringeren Volumenanteil berücksichtigen (z. B. kugelförmige Einschlüsse in einer durchgehenden Matrix), liefern Werte zwischen den theoretischen Grenzen.

Hier wurde wegen der relativ großen Messfehler angenommen, dass sich die Wärmewiderstände entlang eines beliebigen Weges im Volumen addieren (Reihenschaltungsmodell) und zur Beschreibung der Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ_{semi} der semikristallinen Probe vom Volumenanteil V_c der kristallinen Phase folgende Gleichung verwendet werden kann [78]:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{semi}}} = \frac{V_c}{\lambda_{\text{cryst}}} + \frac{(1-V_c)}{\lambda_{\text{amorph}}}. \quad (5.17)$$

Dabei sind λ_{cryst} und λ_{amorph} die Wärmeleitfähigkeiten der kristallinen und der amorphen Phase. In einem nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die Gl. (5.17) auch für die Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit glasfaserverstärkter Polymere angewendet werden kann.

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{amorph}}(T, p)$ der Schmelze wird mit der im vorigen Abschnitt eingeführten Gl. (5.16) als Funktion der Temperatur und des Drucks berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{cryst} der kristallinen Bereiche kann im Rahmen der Messfehler als unabhängig von Temperatur und Druck betrachtet werden und wird durch den konstanten Wert λ_{c1} angenähert.

Damit kann aus Gl. (5.17) die Wärmeleitfähigkeit des semikristallinen Polymers berechnet werden, wenn der Volumenanteil V_c der kristallinen Phase bekannt ist. Dieser kann aus dem druckabhängigen Massenanteil $M_c(p)$, der in der pvT-Anlage unter ähnlichen Bedingungen bestimmt wurde (vgl. Kap. 4.5.2), und den (hier durchgängig benutzten) spezifischen Volumina der Kristalle v_{cryst} und des semikristallinen Polymers v_{semi} nach Gleichung (4.3) berechnet werden:

$$V_c = M_c(p) \frac{v_{\text{cryst}}}{v_{\text{semi}}(T, p)}. \quad (5.18)$$

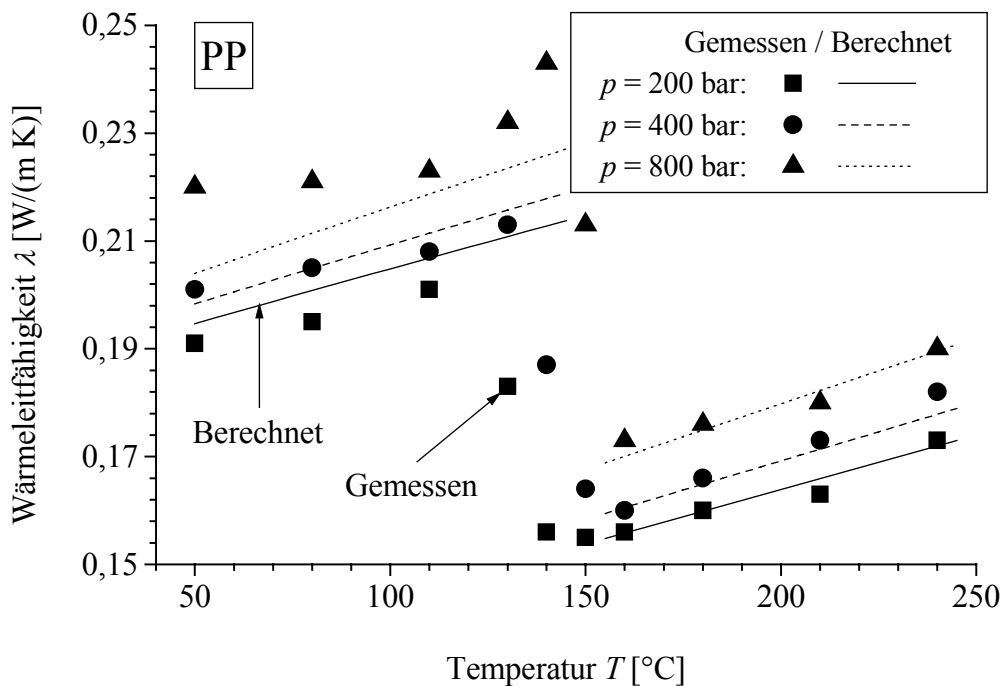


Abb. 5.18: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen: Gemessener (Symbole) und mit den Gl. (5.16) bis (5.18) berechneter Verlauf (Geraden).

Wie in Kap. 4.5.2 gezeigt, ist der kristalline Massenanteil $M_c(p)$ in der Probe aus Polypropylen nur vom Druck abhängig und für Polybutylenterephthalat konstant. Für das spezifische Volumen der kristallinen Phase wird, da der Temperatur- und der Druckeinfluss vergleichsweise klein sind, der in Tab. B.2 angegebene Wert v_{c1} verwendet, für das temperatur- und druckabhängige spezifische Volumen einer semikristallinen Probe die mit der Tait-Gleichung angepassten Messdaten aus Kap. 5.3. Die Abb. 5.18 zeigt für Polypropylen die mit den

Gln. (5.16) bis (5.18) berechnete Temperatur- und Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist für Polypropylen im Schmelzebereich gut und wegen der Messfehler von ca. $0,1 \text{ W/(m K)}$ für beide Polymere im Feststoffbereich noch befriedigend. Tendenziell wird die Wärmeleitfähigkeit im Feststoffbereich mit dem einfachen Modell nach den Gln. (5.16) bis (5.18) richtig wiedergegeben.

5.4.5 Abhängigkeit vom Glasfaseranteil

Die Abb. 5.19 zeigt Wärmeleitfähigkeiten von glasfaserverstärkten Polyamiden (Ultramid A3W Gx), die bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 295°C gemessen worden sind. In diesem Bereich besteht das Material nur aus den zwei Phasen, der Polymerschmelze und den Glasfasern. Die Glasfasern haben eine Länge von etwa $200 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von ca. $20 \mu\text{m}$ [87]. Zudem sind in Abb. 5.19 die Werte dargestellt, die sich nach dem Parallel- und dem Reihenschaltungsmodell, Gl. (5.17), ergeben. Der Massenanteil der Glasfasern wird dabei nach Gl. (5.18) unter Verwendung des spezifischen Volumens $v_{\text{semi}}(T, p)$ der Materialien, wie es in Abb. 5.11 dargestellt ist, in einen Volumenanteil umgerechnet. Die in Abb. 5.19 aufgetragenen Daten werden in Tab. 5.3 zusammengefasst.

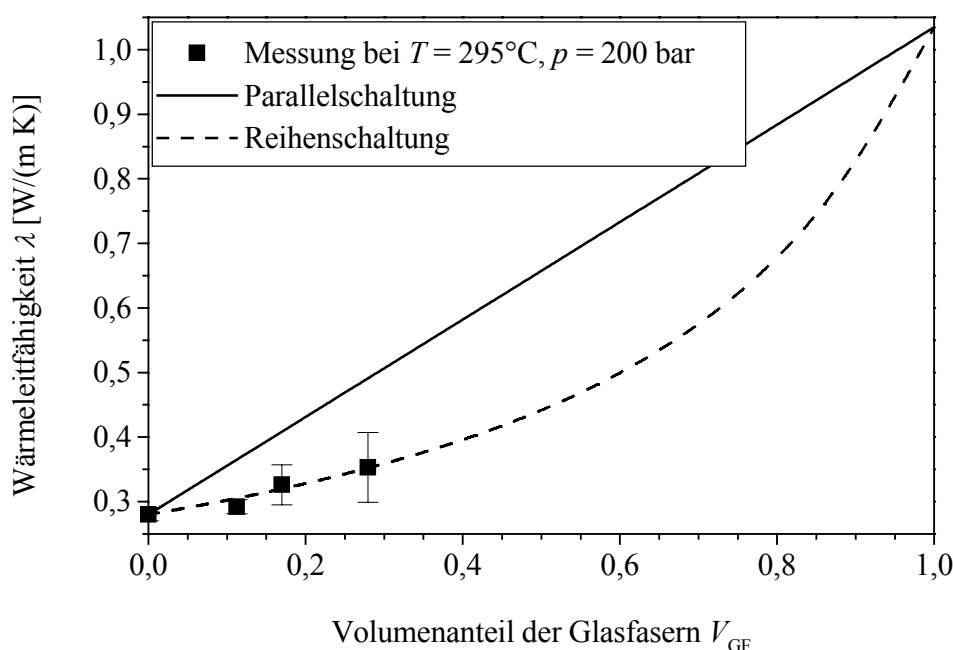


Abb. 5.19: Bei 295°C und 200 bar gemessene Wärmeleitfähigkeit von Polyamid 6.6 (Ultramid A3W Gx) für verschiedene Glasfaservolumenanteile V_{GF} und nach den Parallel- und Reihenschaltungsmodellen berechnete Werte.

Material	Handelsname	Glasfaser-Massenanteil M_{GF}	Glasfaser-Volumenanteil V_{GF} bei 295 °C	Wärmeleitfähigkeit λ [W/(m K)] bei 295 °C
PA 6.6	Ultramid A3W	0,0	0	0,28(1)
PA 6.6-GF25	Ultramid A3W G5	0,25(3)	0,11(2)	0,29(1)
PA 6.6-GF35	Ultramid A3W G7	0,35(3)	0,17(3)	0,33(3)
PA 6.6-GF50	Ultramid A3W G10	0,50(3)	0,28(4)	0,35(6)

Tab. 5.3: *Namen und in Abb. 5.19 verwendete Werte für die untersuchten glasfaserverstärkten Polyamide.*

Offensichtlich beschreibt die Gl. (5.17) die Wärmeleitfähigkeit von Schmelze und Glasfasern im Rahmen der Messfehler gut. Bei dem vorliegenden, maximalen Volumenanteil der Glasfasern von $V_{GF} = 0,3$ wird die Perkolationsgrenze, bei der die Glasfasern sich berühren und die Wärmeleitfähigkeit in das durch das Parallelschaltungsmodell beschriebene Verhalten übergeht, nicht erreicht.

5.5 Zusammenfassung: Thermische Stoffwerte

In diesem Kapitel wurden Gleichungen beschrieben, um die thermischen Stoffwerte Wärmekapazität c_p , das spezifische Volumen ν und die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von den thermodynamischen Variablen Temperatur T und Druck p sowie dem kinetischen Parameter Kristallisationsgrad ξ (bzw. M_c oder V_c) und zusätzlich dem Glasfasergehalt M_{GF} bzw. V_{GF} hinreichend genau für die Simulation der schnellen Abkühlung und der Kristallisation unter Druck zu beschreiben. Dabei werden die Temperatur und der Druck als Feldgrößen und alle drei Stoffwerte als Skalare aufgefasst, was im Fall der Wärmeleitfähigkeit eine starke Vereinfachung einer im allgemeinen anisotropen Stoffgröße ist. Allerdings kann bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten von einer homogenen Verteilung der Glasfasern und einer isotropen Verteilung ihrer Orientierungen ausgegangen werden. Ein semikristallines Polymer wird wie ein Zweiphasengemisch beschrieben, ein glasfaserverstärktes Polymer wie ein Dreiphasengemisch. Es konnte gezeigt werden, dass die Glasfasern bei technischen Polymeren in diesen Experimenten oberhalb eines kritischen Anteils keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben. Daher ist die Beschreibung der Systemeigenschaften durch die Superposition der Eigenschaften der einzelnen Phasen ohne eine Wechselwirkung zwischen diesen gerechtfertigt.

Die Parameter der Gleichungen wurden aus Experimenten bestimmt und haben in der Mehrzahl eine physikalische Bedeutung. Tab. 5.4 listet die Abhängigkeiten der Stoffwerte und die experimentellen Fehler, die einen sinnvollen Variationsbereich bei der Berechnung vorgeben, auf. Der Geltungsbereich der Gleichungen umfasst Temperaturen von der

Glastemperatur bis zur Zersetzungstemperatur, Drücke von 1 bar bis 2000 bar, Kristallisationsgrade ξ von 0 bis 1 und Glasfasergehalte bis zu $M_{\text{GF}} = 0,5$.

Stoffwert	Fehler des Messwertes	Variablen der Funktion (\pm exp. Fehler)			
Wärmekapazität c_p	$\pm 0,2 \text{ J/(g K)}$	T (0,5 K)	-	M_c (1%)	M_{GF} (1,5%)
Spez. Volumen ν	$\pm 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$	T (2 K)	p (5 bar)	M_c (1%)	M_{GF} (1,5%)
Wärmeleitfähigkeit λ	absolut: $\pm 0,045 \text{ W/(m K)}$ relativ: $\pm 0,01 \text{ W/(m K)}$	T (4 K)	p (5 bar)	V_c (1%)	V_{GF} (1,5%)

Tab. 5.4: Abhängigkeiten der Stoffwerte und experimentelle Fehler.

6 Numerische Umsetzung

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird das Berechnungsverfahren erläutert, das für die Vorhersage der Temperaturverteilung in abgeschreckten Polymerproben entwickelt und mit Hilfe eines Finite-Differenzen-Schemas in ein C-Programm implementiert worden ist. Das so entstandene Programm ist speziell auf die Simulation der Experimente mit der schnellen Abkühlvorrichtung zugeschnitten. Eine zweite Programmversion ist für die Simulation der mit einer Kolben-pvT-Anlage durchgeführten Experimente entwickelt worden.

In Kap. 6.2 wird aus der Energieerhaltung unter Verwendung von Konstitutivgleichungen die Wärmeleitungsgleichung für das hier betrachtete Problem hergeleitet und kurz deren Kopplung mit dem in Kap. 4 hergeleiteten Kristallisationsmodell diskutiert. Für den Fall des Abschreckens einer ebenen Platte ohne Wärmequelle gibt es eine analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung, mit der die Ergebnisse des Simulationsprogramms verglichen und überprüft werden können. Diese analytische Lösung wird in Kap. 6.3 dargestellt. In Kap. 6.4 und Kap. 6.5 werden die Anfangs- und Randbedingungen und die daraus resultierenden Orts- und Zeitdiskretisierungen für die schnelle Abkühlvorrichtung und die Kolben-pvT-Anlage sowie der Lösungsalgorithmus beschrieben.

6.2 Energieerhaltung und Konstitutivgleichungen

Der Energieerhaltungssatz

Der Energieerhaltungssatz in seiner allgemeinen Form wird als 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Er besagt, dass die zeitliche Änderung der Gesamtenergie eines Systems gleich der gesamten Energiezufuhr aufgrund von äußeren Kräften sowie Wärmeflüssen als auch Wärmequellen und –senken ist.

Im Fall der Abkühlung einer unbewegten Schmelze eines kristallisierfähigen Polymers ohne äußere Kräfte nimmt der Energieerhaltungssatz in kartesischen Koordinaten x_i folgende Form an:

$$\frac{\partial(\rho_s \cdot e)}{\partial t} = - \frac{\partial h_j}{\partial x_i} + \rho_s \cdot q, \quad (6.1)$$

mit der spezifischen inneren Energie e , den Komponenten des Wärmestromvektors h_j , der pro Zeiteinheit entstehenden spezifischen Wärmemenge q , die bei der Kristallisation dem System zugeführt wird, und der Dichte ρ_s des semikristallinen Polymers.

Durch die Konstitutivgleichungen werden die spezifische innere Energie e , der Wärmestromvektor h , die Änderung des Kristallisationsgrads $\partial_t \xi$ und die thermischen Stoffdaten als Funktionen der Temperatur T und des Orts x sowie des Kristallisationsgrads ξ und des Glasfasermassenanteils M_{GF} ausgedrückt.

Die innere Energie

Die innere Energie e in einem Volumen entspricht der in ihm gespeicherten Wärmemenge Q , deren differentielle Änderung dQ über die Wärmekapazität c_p und die Masse m bei konstantem Druck mit einer differentiellen Temperaturänderung dT verknüpft ist:

$$dQ = c_p \cdot m \cdot dT. \quad (6.2)$$

Die spezifische innere Energie wird auf die Masse des semikristallinen Polymers in dem Volumen bezogen und ist damit massenunabhängig, so dass der erste Term in Gl. (6.1) ausgedrückt werden kann durch:

$$\frac{\partial(\rho_s \cdot e)}{\partial t} = \rho_s \cdot \partial_t e = \rho_s \cdot \partial_t (c_p \cdot T) = \rho_s \cdot c_p \cdot \partial_t T, \quad (6.3)$$

wenn sowohl die Dichte ρ_s als auch die Wärmekapazität c_p nicht explizit zeitabhängig sind. Diese Voraussetzung ist erfüllt, da sich die Dichte und die Wärmekapazität nur über die Zeitabhängigkeit der Temperatur und des Kristallisationsgrads zeitlich ändern.

Der Wärmestrom

Der Wärmestrom wird für isotrope Materialien durch das Fouriersche Gesetz:

$$h_i = -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (6.4)$$

mit dem Gradienten des Temperaturfelds $\partial_{\vec{x}} T$ sowie der Wärmeleitfähigkeit λ verknüpft, die vom Zustand des Polymers abhängt. Die inhomogenen teilkristallinen Polymere können durch diese Darstellung des Wärmestroms beschrieben werden, da die Wärmeleitfähigkeit λ als Funktion der Größen Temperatur T , Ort x , Kristallisationsgrad ξ und Glasfasermassenanteil M_{GF} formuliert wird.

Damit kann der zweite Term der Gl. (6.1) für inhomogene, isotrope Materialien ausgedrückt werden durch:

$$-\frac{\partial h_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_j} + \lambda \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial T}{\partial x_j} \right). \quad (6.5)$$

Die aufgrund der Kristallisation entstehende Wärmemenge

Die pro Zeit- und Volumeneinheit entstehende Wärmemenge $\rho_s \cdot q$ in Gl. (6.1) ist proportional zur zeitlichen Zunahme des Kristallisationsgrads $\partial_t \xi$. Nach der vollständigen Kristallisation

ist $\xi = 1$. Dabei ist pro Volumeneinheit insgesamt die auf die Masse bezogene Kristallisationsenthalpie ΔH_f von 100% kristallinem Polymer freigesetzt. Da Polymere aber nur bis zu einem maximalen Massenanteil M_∞ kristallisieren, ist der vollständige Ausdruck für die pro Zeit- und Volumeneinheit entstehende Wärmemenge:

$$\rho_s \cdot q = \rho_s \cdot M_\infty \cdot \Delta H_f \cdot \partial_t \xi. \quad (6.6)$$

Die Wärmeleitungsgleichung

Mit den drei Konstitutivgleichungen, Gl. (6.3), Gl. (6.5) und Gl. (6.6), kann der Energieerhaltungssatz nach Gl. (6.1) umgeschrieben werden zur Wärmeleitungsgleichung, die für den eindimensionalen Fall folgende Form annimmt:

$$\rho_s \cdot c_p \cdot \partial_t T = \partial_x (\lambda \cdot \partial_x T) + \rho_s \cdot M_\infty \cdot \Delta H_f \cdot \partial_t \xi. \quad (6.7)$$

Diese Gleichung ist eine parabolische, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, die mit einem Finite-Differenzen-Schema gelöst werden kann.

Durch die aufgrund der Kristallisation entstehende Wärme ist die Wärmeleitungsgleichung mit der Kristallisationskinetik gekoppelt. Dass diese Kopplung für eine genaue Berechnung des Temperaturfelds in einem kristallisierenden Polymer beibehalten werden muss, zeigt folgende einfache Abschätzung.

Bei Kristallisations- und Verarbeitungsvorgängen treten häufig Temperaturänderungen von der Größenordnung der Differenz der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und der Glasatemperatur T_g^0 auf, die mit spezifischen Wärmemengen $c_p (T_m^0 - T_g^0)$ verbunden sind. Mit den Werten aus Tab. A.1 und Tab. B.1 ergibt sich eine pro Masseneinheit abzuführende Wärmemenge von 393 J/g für Polypropylen und 340 J/g für Polybutylenterephthalat. Ob relativ dazu die bei der Kristallisation freiwerdenden Wärmemengen $M_\infty \cdot \Delta H_f$ von Bedeutung sind, wird durch die Stefanzzahl:

$$St = \frac{M_\infty \cdot \Delta H_f}{c_p (T_m^0 - T_g^0)} \quad (6.8)$$

angegeben.

Mit Kristallisationswärmen von 96,3 J/g für Polypropylen und 47,9 J/g für Polybutylenterephthalat errechnet sich die Stefanzzahl zu:

$$St(\text{PP}) \approx 0,25 \quad \text{und} \quad St(\text{PBT}) \approx 0,14. \quad (6.9)$$

Der Fehler bei der Bestimmung der Wärmekapazität beträgt ca. 0,2 J/(g K), vgl. Tab 5.4. Setzt man diesen Wert in Gl. (6.8) ein, ergibt sich eine Stefanzzahl von ca. 0,02. Die auf Grund der Kristallisation freiwerdende Wärme ist 7 bis 12 mal größer als mögliche Fehler bei der Berechnung der in einem Volumenelement gespeicherten Wärme. Dies macht deutlich, dass

die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme durch die Kopplung der Gleichungen berücksichtigt werden muss.

In dem System aus der Wärmeleitungsgleichung und der Integralgleichung für den Kristallisationsgrad (Gl. (4.13)) sind alle Parameter bis auf die volumenbezogene Keimbildungsrate $\dot{N}(T(t))$ durch Experimente festgelegt. Grenzen für die Keimdichte werden durch die Sphärolithdichte am Ende des Kühlprozesses gegeben, die in Kap. 3.4 abgeschätzt worden ist.

6.3 Analytische Lösung des Abschreckens einer ebenen Platte

Für den Fall, dass eine unendlich ausgedehnte Platte der Dicke d ohne Wärmequellen mit der Anfangstemperaturverteilung $T_0(x)$ abgeschreckt wird, gibt es eine analytische Lösung [79]. Diese Lösung dient zur Überprüfung des Simulationsprogramms und ermöglicht eine erste Abschätzung des Einflusses der thermischen Stoffwerte auf die Wärmeleitung.

Wenn beide Randtemperaturen gleich sind und die Temperaturen an den Rändern sowie die Temperatur in der Platte konstant sind, gilt:

$$\begin{aligned} \partial_t T &= \alpha \cdot \partial_x^2 T \quad \text{für } 0 < x < d \\ T(x=0, t) &= T(x=d, t) = T_1 \quad \text{und} \quad T(x, t=0) = T_0(x) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Hierbei werden die thermischen Stoffwerte Wärmeleitfähigkeit λ , Wärmekapazität c_p und Dichte ρ bzw. spezifisches Volumen v in der Temperaturleitfähigkeit α zusammengefasst, wenn die Wärmeleitfähigkeit λ keine Funktion des Orts x ist:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} = \frac{\lambda \cdot v}{c_p} \quad (6.11)$$

Die Lösung für die Differentialgleichung Gl. (6.10) mit den Randbedingungen in Gl. (6.10) ist durch die Gleichung Gl. (6.12) gegeben:

$$T(x, t) = T_1 + \frac{4}{\pi} (T_0 - T_1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \sin\left(\frac{(2n+1) \cdot \pi \cdot x}{d}\right) \cdot \exp\left(-\alpha \cdot t \cdot \left(\frac{(2n+1) \cdot \pi}{d}\right)^2\right) \quad (6.12)$$

Nur der Exponentialterm in Gl. (6.12) enthält die Zeit t als Variable und die konstante Temperaturleitfähigkeit α als Parameter. Während also die Anfangstemperaturverteilung durch die Sinusfunktionen wiedergegeben wird, entspricht der zeitliche Temperaturverlauf an jedem Ort in der Platte einer Exponentialfunktion. Das heißt, die Berechnung der Temperaturverteilung wird stark durch die Temperaturleitfähigkeit beeinflusst.

Die folgende Überlegung veranschaulicht die Variationsbreite der Temperaturleitfähigkeit: In Abb. 6.1 wird die Änderung der Temperaturleitfähigkeit während des isobaren Abkühlens einer Probe aus Polypropylen dargestellt. Für die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit wurden die Stoffwertmodelle sowie das Kristallisationsmodell mit den in Anhang B tabellierten Parametern verwendet.

Zusätzlich zu der auf Messwerten beruhenden Temperaturleitfähigkeit sind in Abb. 6.1 die minimale und die maximale Temperaturleitfähigkeit dargestellt, die sich unter Berücksichtigung der in Tab. 5.4 aufgeführten experimentellen Fehler ergeben. Man erkennt, dass sich bei allen drei Kurven die Temperaturleitfähigkeit bezogen auf den Mittelwert der jeweiligen Kurve während des Abkühlprozesses um etwa 50 % ändert. Die größte Differenz zwischen der minimalen und der maximalen Temperaturleitfähigkeit tritt bei der Endtemperatur $T = 30\text{ °C}$ des Abkühlprozesses auf. Hier unterscheiden sich die Werte um einen Faktor 2,5.

Damit ist sofort einsichtig, dass eine exakte Vorhersage der Temperaturverteilung und der Kristallisation in Polymerproben die genaue Kenntnis der thermischen Stoffwerte und ihre strukturabhängige Beschreibung voraussetzt.

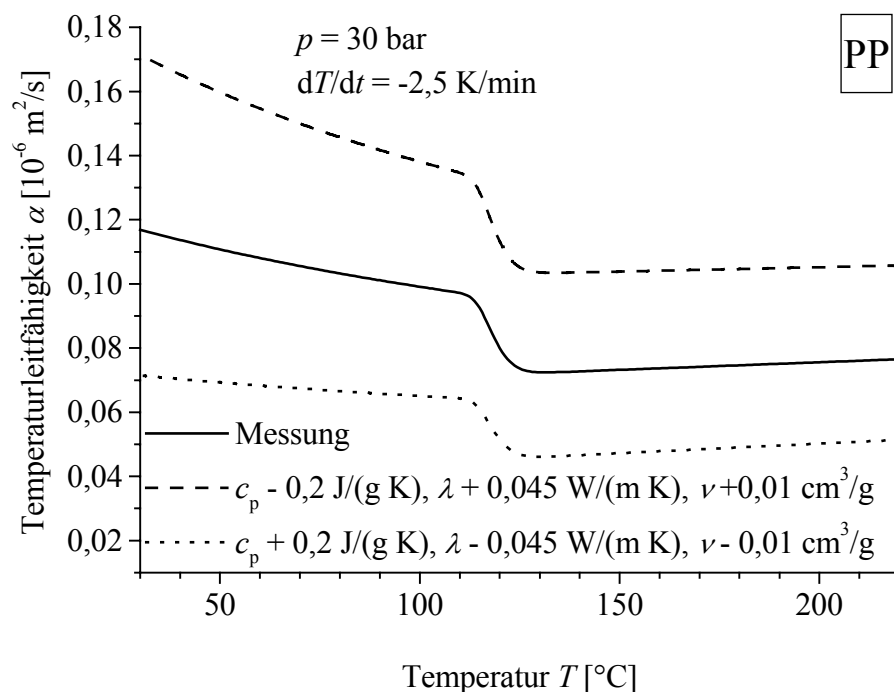


Abb. 6.1: Berechnete Temperaturleitfähigkeit von Polypropylen während des isobaren Abkühlens mit konstanter Abkühlgeschwindigkeit.

6.4 Numerische Lösung für die schnelle Abkühlvorrichtung

Nachdem in Kap. 6.2 die wesentlichen Gleichungen des Problems der Abkühlung von semikristallinen Polymeren hergeleitet worden sind, soll in diesem Kapitel beschrieben werden, welche Anfangs- und Randbedingungen sich aus dem Experiment der schnellen Abkühlvorrichtung ergeben. Ferner wird die Diskretisierung des Problems und die Lösung der daraus entstanden algebraischen Beziehungen diskutiert.

6.4.1 Anfangs- und Randbedingungen

Wegen der speziellen Konstruktion der in Kap. 3.2 beschriebenen Abkühlvorrichtung mit einer Probenkammer aus Isoliermaterial genügt es, die Wärmeleitung nur entlang der Zylinderachse zu berücksichtigen. Die Geometrie des Problems wird in Abb. 6.2 dargestellt.

Die Anfangsbedingung wird durch die Temperatur T_{Cu} im Kühlstempel der Länge L_1 , die Temperatur T_{Po} in der Polymerprobe der Dicke d und die Temperatur T_{St} in der Stahlplatte der Dicke L_2 vorgegeben.

Die Randbedingung ist vom Dirichletschen Typ, das heißt, am Rand $\{x_0, x_N\}$ werden konstante Temperaturen $T(0, t) = T_{Cu}$ und $T(L_g, t) = T_{St}$ vorgegeben.

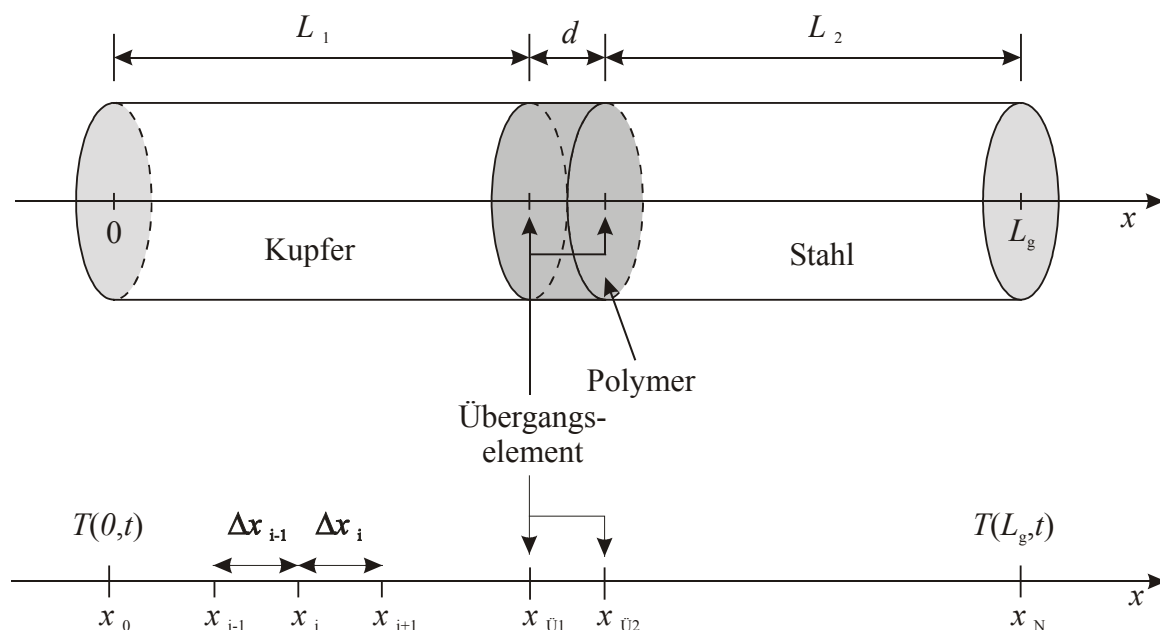


Abb. 6.2: Geometrie sowie Anfangs- und Randbedingungen bei der eindimensionalen Berechnung der Temperaturverteilung entlang der Zylinderachse.

An den Übergängen $x_{ü1}$ und $x_{ü2}$ zwischen den Metallen und dem Polymer kann, wie in Kap. 3.2 geschildert, perfekte Wärmeleitung angenommen werden. Das bedeutet, dass die Wärmeflüsse zu beiden Seiten der Punkte $x_{ü1}$ und $x_{ü2}$ identisch sind, also zum Beispiel am Übergang vom Kühlstempel aus Kupfer zum Polymer:

$$\lambda_{Cu} \cdot \frac{T_{\tilde{U}1} - T_{\tilde{U}1-1}}{x_{\tilde{U}1} - x_{\tilde{U}1-1}} = \lambda_{Po} \cdot \frac{T_{\tilde{U}1+1} - T_{\tilde{U}1}}{x_{\tilde{U}1+1} - x_{\tilde{U}1}}. \quad (6.13)$$

6.4.2 Diskretisierung

Die Ortsdiskretisierung beschränkt sich auf die Zylinderachse der in Abb. 6.2 dargestellten Geometrie, da wegen der speziellen Konstruktion der Abkühlvorrichtung nur die Wärmeleitung entlang der Zylinderachse berücksichtigt werden muss. Die n_1 äquidistanten Stützstellen x_0 bis $x_{\tilde{U}1}$ beschreiben den Kühlstempel aus Kupfer, die n_3 äquidistanten Stützstellen von $x_{\tilde{U}2}$ bis x_N die Platte aus Stahl. Die dazwischenliegenden n_2 Stützstellen von $x_{\tilde{U}1+1}$ bis $x_{\tilde{U}2-1}$ sind zu Beginn der Berechnung bei $t = 0$ s äquidistant, werden im Folgenden aber so in ihrer Lage angepasst, dass die Masse in der durch einen Gitterpunkt repräsentierten Scheibe des Zylinders konstant bleibt. Mit dieser Gitteranpassung wird im Rechenalgorithmus die Schwindung der Probe auf Grund der thermischen Kontraktion und der Dichteänderung bei der Kristallisation berücksichtigt. Dies beeinflusst die Genauigkeit der Berechnung entscheidend, da nach Gl. (6.7) die auf Grund einer Temperaturänderung aus einem Volumenelement abzuführende Wärme und die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme proportional zur Masse in dem betrachteten Volumen sind.

Bei der Zeitdiskretisierung wird das Zeitintervall in N_t diskrete Punkte im konstanten Abstand Δt , beginnend bei $t = 0$ s, unterteilt.

Die Differentialgleichung in den drei Gebieten von Kühlstempel, Probe und Stahlplatte wird diskretisiert, indem nach dem impliziten Euler-Verfahren am Gitterpunkt j zum Zeitpunkt $(n+1)$ die partielle Ableitung der Temperatur T nach der Zeit t ersetzt wird durch die Rückwärtsdifferenz erster Ordnung [80]:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_j^{n+1} \approx \frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{\Delta t} = f(t^{n+1}). \quad (6.14)$$

Zudem werden die thermischen Stoffgrößen zur Zeit $n+1$ durch ihre Werte zur Zeit n angenähert. Die Diskretisierung der ersten und zweiten partiellen Ableitung der Temperatur T nach dem Ort x folgt aus der Interpolation der Lösung in der Umgebung eines Gitterpunkts x_i durch ein Lagrange-Polynom zweiten Grades:

$$p_2(x) = \sum_{i=0}^2 f(x_i) \cdot L_{i,2}(x) \quad \text{mit} \quad L_{i,2}(x) = \prod_{j=0, j \neq i}^2 \frac{x - x_j}{x_i - x_j}. \quad (6.15)$$

Die Funktionswerte $f(x_i)$ sind die gesuchten Lösungen an den Gitterpunkten x_i . Man erhält für die erste Ableitung:

$$\left. \frac{\partial p_2}{\partial x} \right|_i = \frac{f(x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})}{(x_{i-1} - x_i) \cdot (x_{i-1} - x_{i+1})} + \frac{f(x_i) \cdot (2x_i - x_{i-1} - x_{i+1})}{(x_i - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i+1})} + \frac{f(x_{i+1}) \cdot (x_i - x_{i-1})}{(x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_{i+1} - x_i)} \quad (6.16)$$

und für die zweite Ableitung:

$$\left. \frac{\partial^2 p_2}{\partial x^2} \right|_i = 2 \cdot \frac{f(x_{i-1}) \cdot (x_{i+1} - x_i) - f(x_i) \cdot (x_{i+1} - x_{i-1}) + f(x_{i+1}) \cdot (x_i - x_{i-1})}{(x_{i+1} - x_{i-1}) \cdot (x_i - x_{i-1}) \cdot (x_{i+1} - x_i)} \quad (6.17)$$

Die auf Grund der Kristallisation freiwerdende Wärme ist proportional zum kristallinen Volumenanteil, der zu jedem Zeitschritt n aus der Gl. (4.13) berechnet wird. Da für die Berechnung des Kristallisationsgrads die Kenntnis der Temperaturen $T(t_n, x_i)$ für alle Zeitschritte davor notwendig ist, werden diese programmintern gespeichert.

6.4.3 Lösungsalgorithmus

Aus der im vorigen Kap. 6.4.2 geschilderten Diskretisierung resultiert ein tridiagonales Gleichungssystem, zu dessen Lösung mit den zugehörigen Anfangs- und Randbedingungen nach Kap. 6.4.1 ein C-Programm entwickelt worden ist.

Der in dem C-Programm verwendete Lösungsalgorithmus basiert auf dem Gaußschen Algorithmus ohne Pivotisierung, wie er zum Beispiel von Törnig und Spellucci [80] beschrieben wird. Der Gaußsche Algorithmus ist ein so genanntes direktes Verfahren, das nach endlich vielen Rechenschritten die exakte Lösung liefert, wenn keine Rundungsfehler auftreten. Die Verfälschung der Lösung auf Grund von Rundungsfehlern kann durch eine geeignete Diskretisierung von Ort und Zeit vermindert werden.

6.5 Numerische Lösung für die Kolben-pvT-Anlage

Die Ergebnisse der Kristallisationsexperimente in der pvT-Anlage, die in Kap. 5.3.1 beschrieben und in Abb. 5.6 dargestellt wird, können nach demselben Schema berechnet werden, das im vorigen Kapitel diskutiert worden ist. Daher wird in diesem Kapitel nur auf die Unterschiede zwischen beiden Rechenverfahren eingegangen, die sich aus der Geometrie der Messzelle in der pvT-Anlage ergeben.

6.5.1 Anfangs- und Randbedingungen

In der Messzelle der pvT-Anlage existiert nur ein Wärmestrom in radialer Richtung, denn die zylinderförmige Probe ist von einem Stahlmantel umgeben, während sie wie in Abb. 6.3

dargestellt bei $z = 0$ und bei $z = d$ durch den Kontakt zu thermisch isolierenden Teflondichtungen begrenzt wird.

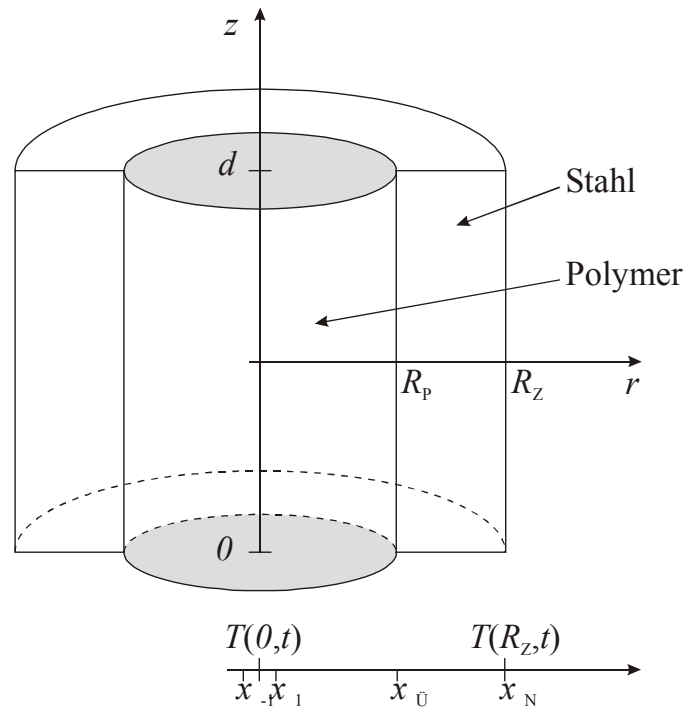


Abb. 6.3: Geometrie sowie Anfangs- und Randbedingungen bei der eindimensionalen Berechnung der Temperaturverteilung entlang des Radius einer Zylinderprobe.

Im Experiment wird der Stahlmantel mit konstanter Geschwindigkeit \dot{T} von der Anfangstemperatur T_A bis auf eine Endtemperatur T_E gekühlt. Dies führt zu der Randbedingung:

$$T(R_z, t) = \begin{cases} T_A - \dot{T} \cdot t & \text{für } t \leq t_{\text{Ende}} \\ T_E & \text{für } t > t_{\text{Ende}} \end{cases}, \quad (6.18)$$

für die äußere Mantelfläche des Stahlzylinders. Die Randbedingung in der Mitte der Probe ergibt sich aus Symmetriegründen zu:

$$T(x_{-1}, t) = T(x_1, t). \quad (6.19)$$

Als Anfangsbedingung wird dem Experiment entsprechend die konstante Temperatur T_A in der Probe und dem Stahlzylinder vorgegeben.

6.5.2 Diskretisierung und Lösungsalgorithmus

Im Vergleich zur schnellen Abkühlvorrichtung ändert sich die Beschreibung des Ortsraums von kartesischen auf Zylinderkoordinaten. Die Zeitdiskretisierung ist identisch zu der in Gl. (6.14) angegebenen, während die Ortsdiskretisierung mit äquidistanten Stützstellen arbeitet. Da die Masse in den Hohlzylindern, die durch die Gitterpunkte repräsentiert werden, und der Probenradius konstant bleiben, wird die Schwindung auf Grund der thermischen

Kontraktion und der Dichteänderung bei der Kristallisation durch eine Längenänderung der Probe in z -Richtung ausgeglichen.

Die Art der Diskretisierung der Differentialgleichung ändert sich nicht wesentlich, da die zweite räumliche Ableitung in der Wärmeleitungsgleichung die folgende Form annimmt [79]:

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda \cdot r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial \lambda}{\partial r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r}. \quad (6.20)$$

Die erste und die zweite Ableitung der Temperatur T nach dem Ort r können nun wieder wie in Kap. 6.4.2 beschrieben durch die Interpolation der Lösung in der Umgebung eines Gitterpunkts durch ein Lagrange-Polynom zweiten Grades gewonnen werden. Die Ableitung der Wärmeleitfähigkeit λ nach dem Ort r zur Zeit $n+1$ kann durch die Werte zur Zeit n genähert werden.

Somit resultiert aus dieser Diskretisierung ein tridiagonales Gleichungssystem, das wie in Kap. 6.4.3 zusammengefasst gelöst wird.

7 Berechnungsergebnisse

7.1 Einleitung

Im Kapitel Berechnungsergebnisse werden nach Voruntersuchungen die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen zur Kristallisation bei großen Temperaturänderungen sowie zur Kristallisation unter Druck vorgestellt. Diese werden mit den Messdaten aus Kap. 3 bzw. Kap. 5.3 verglichen.

Die für die Berechnungen benutzten Gleichungen und Geometrien wurden in Kap. 6 angegeben, die Parameter der Gleichungen sind in den Anhängen A und B zusammengefasst.

7.2 Voruntersuchungen

7.2.1 Vergleich der analytischen mit numerischen Ergebnissen

Durch den Vergleich der numerisch berechneten Temperaturverteilung mit der analytischen Lösung kann die numerische Umsetzung der Modelle überprüft werden.

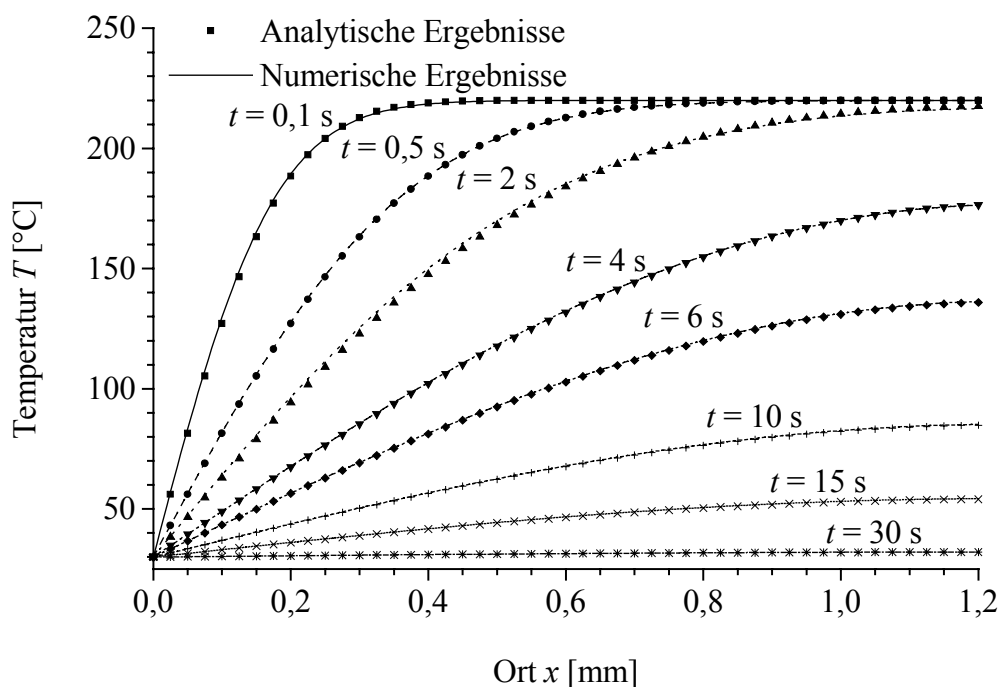


Abb. 7.1: Vergleich der analytischen Lösung für das Abschrecken einer ebenen Platte mit Berechnungsergebnissen.

In Kap. 6.3 wird in Gl. (6.12) die analytische Lösung für die Temperaturverteilung in einer Platte eines Festkörpers mit einer konstanten Temperaturleitfähigkeit α gegeben, an dessen Rändern sich die Temperatur T_0 zur Zeit $t = 0$ s sprunghaft auf eine niedrigere Temperatur T_E ändert. Bei der analytischen Lösung werden Wärmequellen oder -senken nicht berücksichtigt.

Die Temperaturverteilung kann mit dem für die Simulation der schnellen Abkühlvorrichtung entwickelten C-Programm numerisch berechnet werden, wenn die Kristallisationsenthalpie zu Null gesetzt wird und für das Polymer konstante thermische Stoffwerte angenommen werden. Diese werden so gewählt, dass sie nach Gl. (6.11) dieselbe Temperaturleitfähigkeit $\alpha = 0,1043 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ergeben, die bei der analytischen Lösung verwendet worden ist. Die Dicke der Probe beträgt $d = 2,5 \text{ mm}$. Als Zeitschrittgröße bei der numerischen Berechnung ist $\Delta t = 0,01 \text{ s}$ gewählt worden, da sonst die analytische und die numerische Lösung für Zeiten kleiner als $0,5 \text{ s}$ in den Randbereichen der Probe bis $x = 0,2 \text{ mm}$ nicht übereinstimmen würden. Die Schrittweite bei der Ortsdiskretisierung beträgt $\Delta x = 0,005 \text{ mm}$.

Wie in Abb. 7.1 dargestellt ist, stimmen die analytische und die numerische Lösung sehr gut überein, wodurch bestätigt wird, dass die Modelle die analytische Lösung als Grenzwert enthalten.

7.2.2 Ermittlung der optimalen Diskretisierung

Wie in Kap. 6.4.3 beschrieben, kann der Einfluss von Rundungsfehlern durch feiner werdende Schrittweiten bei der Orts- und der Zeitdiskretisierung minimiert werden. Die Rechenzeit nimmt allerdings mit der Schrittzahl zu.

Deshalb wird für alle weiteren Berechnungen der Temperaturverteilung die geeignete Orts- und Zeitdiskretisierung ermittelt, indem die Schrittweiten verkleinert werden, bis die Änderung der Ergebnisse vernachlässigt werden kann. In Abb. 7.2 sind für 5 verschiedene Schrittweiten bei der Ortsdiskretisierung die berechneten Temperaturen am Ort $x = 0,95 \text{ mm}$ bei der Abkühlung einer Platte aus Polypropylen zusammen mit Messergebnissen dargestellt. Man erkennt, dass die mit den Schrittweiten $\Delta x = 0,005 \text{ mm}$ und $\Delta x = 0,01 \text{ mm}$ berechneten Temperaturen nahezu identisch sind. Daher ist es ausreichend, im Weiteren eine Schrittweite von $\Delta x = 0,01 \text{ mm}$ zu verwenden. Im Fall der Zeitdiskretisierung führt dieses Vorgehen zu einer größten zulässigen Schrittweite $\Delta t = 0,1 \text{ s}$. Der Einfluss der Zeitschrittweite auf die Berechnung ist in Abb. 7.3 dargestellt.

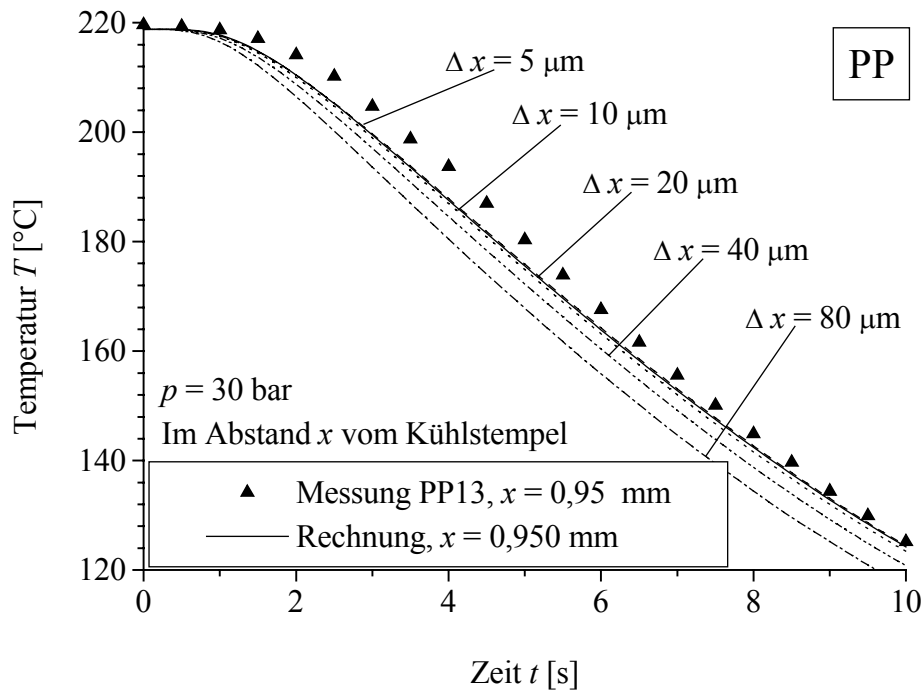


Abb. 7.2: Einfluss der Schrittweite bei der Ortsdiskretisierung auf das Berechnungsergebnis.

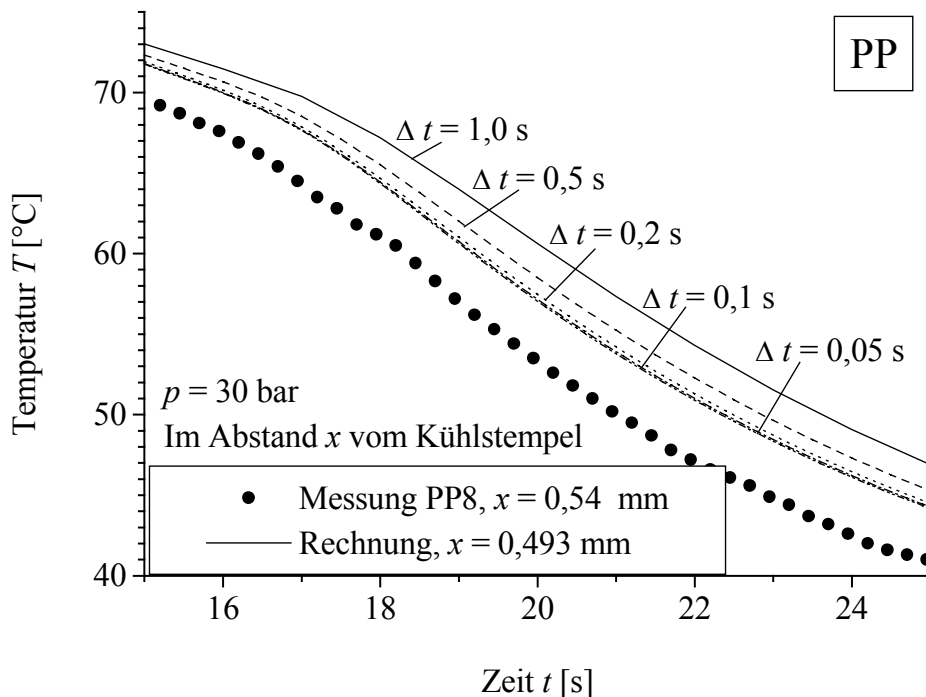


Abb. 7.3: Einfluss der Schrittweite bei der Zeitdiskretisierung auf das Berechnungsergebnis.

7.2.3 Ermittlung der korrekten Anfangsprobenlänge

Bei der Berechnung der Temperaturverteilung in der schnellen Abkühlvorrichtung wird die Länge L_A der zylindrischen Polymerprobe zu Beginn der Abkühlung vorgegeben. Auf Grund

der thermischen Kontraktion und der Dichteänderung während der Kristallisation schwindet die Probe. Da der Kühlstempel mit konstanter Kraft auf den Probenzylinder gedrückt wird und in diesem einen Druck von 30 bar erzeugt, bleibt der Radius des Probenzylinders konstant. Die Schwindung der Probe führt somit zu einer Längenänderung. Bei einem Abkühllexperiment kann die Anfangsprobenlänge allerdings nicht genau bestimmt werden, da die Probe sich im geschmolzenen Zustand in der Zylindermitte nach oben wölbt. Ferner würde bei nicht berührungslosen Messungen die Schmelze an den Messgeräten haften, so dass das dicht unter der Oberfläche applizierte Thermoelement verschoben werden könnte. Ferner besteht die Gefahr der Oxidation der heißen Schmelze, wenn diese während einer Dickenmessung mit der Luft in Berührung kommt. Aus diesen Gründen wird die Zylinderlänge am Ende des Experiments bestimmt und für die Berechnung eine Anfangsprobenlänge gewählt, mit der die gemessene Endprobenlänge reproduziert werden kann.

Die Endprobenlänge L_E ergibt sich aus der Summe Σv_E der spezifischen Volumina an jedem Gitterpunkt bezogen auf die Summe Σv_A der spezifischen Volumina und der Probenlänge L_A zu Beginn der Berechnung.

$$L_E = L_A \cdot \frac{\Sigma v_E}{\Sigma v_A} \quad (7.1)$$

Das spezifische Volumen v ist eine Funktion der Temperatur T , des Drucks p , des Kristallmassenanteils M_c und des Glasfasermassenanteils M_{GF} , wobei der Druck und der Glasfasermassenanteil während eines Abkühllexperiments und einer Berechnung konstant sind.

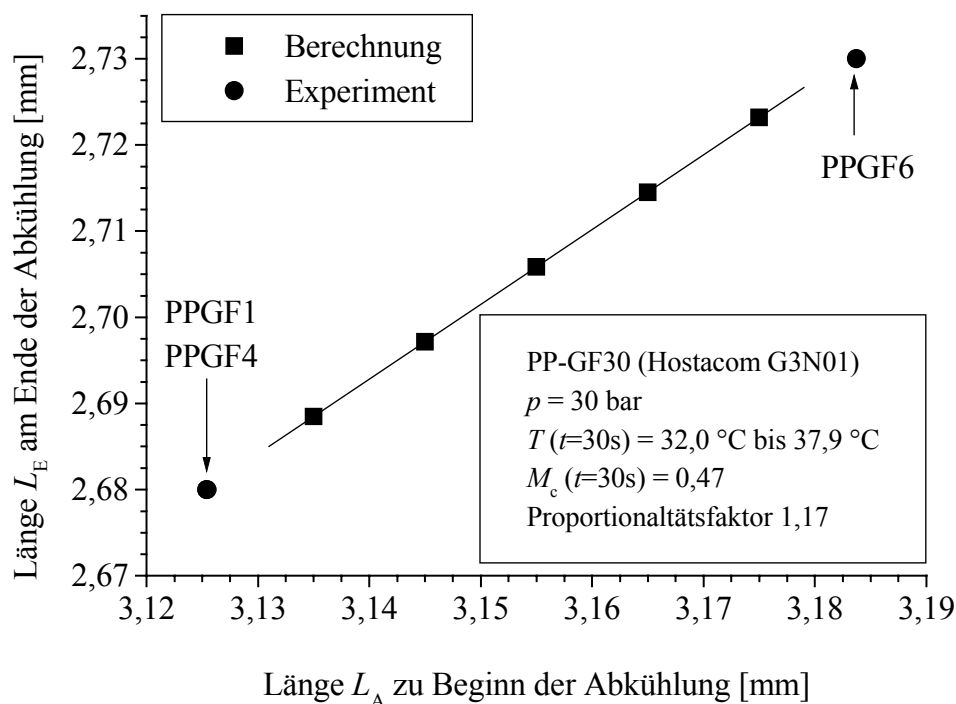


Abb. 7.4: Endprobenlänge als Funktion der Anfangsprobenlänge für PP-GF30.

Wenn ebenfalls der Kristallmassenanteil und die Temperatur innerhalb der Probe am Ende des Experiments konstant sind, ist die Endprobenlänge proportional zur Anfangsprobenlänge mit einem für alle Experimente gleichen Proportionalitätsfaktor. Dies belegen die in Abb. 7.4 dargestellten Berechnungen für eine Probe aus glasfaserverstärktem Polypropylen, in der nach einer Kühlzeit von 30 s die Temperatur am Rand 32 °C und in der Mitte der Probe 37,9 °C beträgt. Der Kristallisationsgrad erreicht nach 30 s seinen Maximalwert $M_c = 0,47$ in der ganzen Probe bis auf eine Schicht von 40 μm an beiden Rändern. Zusätzlich dargestellt sind drei Messwerte von Endprobenlängen, für die die Anfangsprobenlänge nach Gl. (7.1) mit dem für alle drei Messungen gleichen Faktor 1,17 aus der Endprobenlänge berechnet worden ist.

Nach dieser Methode sind für die vier Materialien die jeweiligen Proportionalitätsfaktoren bestimmt worden.

Die Probenlänge beeinflusst die Temperaturfeldberechnung stark, da aus längeren Zylindern mehr Wärme zu den Zylinderenden abgeführt werden muss. Die an den gemessenen Orten x_{TE} der Thermoelemente berechneten Temperaturen sind in längeren Zylindern bei sonst gleichen Parametern für alle Zeiten höher als in dünneren. Dies ist in Abb. 7.5 anhand des Vergleichs der Messkurven für zwei Proben aus unverstärktem Polypropylen mit den Probenendlängen $L_E = 2,44(2)$ mm und $L_E = 2,55(3)$ mm mit zwei Berechnungen für die gleichen Probenendlängen dargestellt. Die berechneten Temperaturverläufe stimmen nur dann gut mit den gemessenen überein, wenn zum Ende der Rechnung die gemessene Probenendlänge erreicht wird.

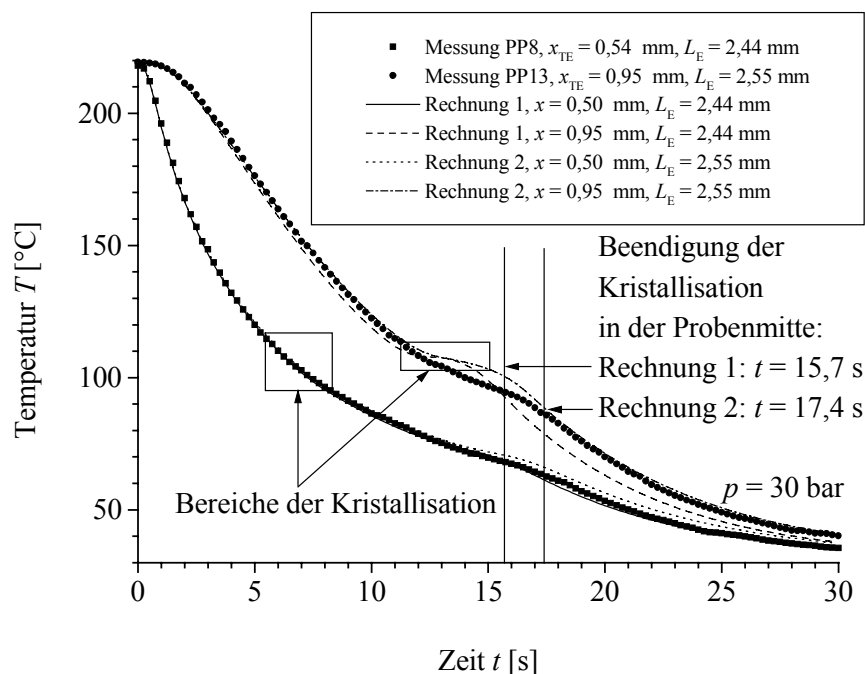


Abb. 7.5: Gemessene und berechnete Temperaturverläufe an zwei Orten in zwei Proben unterschiedlicher Länge.

Diese Beobachtung wird von der analytischen Lösung nach Gl. (6.12) für das Abschrecken einer ebenen Platte nicht vorhergesagt, da für die Lösbarkeit konstante Stoffwerte, eine konstante Plattendicke d , die einer konstanten Probenlänge $L_A = L_E$ entspricht, und die Abwesenheit von Wärmequellen angenommen werden musste. Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Temperaturverläufen in Abb. 7.5 wird am größten für Orte in der Probenmitte und Zeiten, nach denen die Kristallisation in der gesamten Probe beendet ist. Dieses Verhalten ist besser noch aus der Abb. 7.6 ersichtlich, in der die Temperaturprofile $T(x, t)$ zu den drei Zeiten $t = 10$ s, $t = 15$ s und $t = 20$ s dargestellt sind. Die Zeiten entsprechen für Orte in der Probenmitte Zeiten vor, während und nach der Kristallisation, vgl. Abb. 7.5. Wie Abb. 7.6 belegt, führt die Zunahme an aus der Probenmitte abzuführender Energie auf Grund einer Vergrößerung der Probenlänge von 2,44 mm um 4,5 % auf 2,55 mm offensichtlich zu einer Temperaturerhöhung um bis zu 10 K.

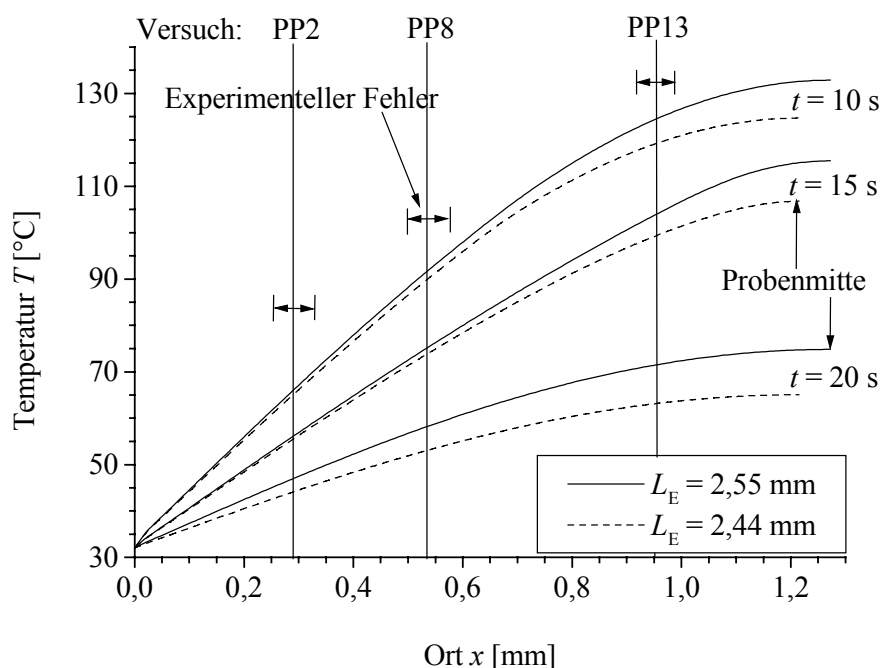


Abb. 7.6: Berechnete Temperaturprofile zu drei Zeiten in zwei Proben unterschiedlicher Länge. Zusätzlich angegeben sind die Orte x_{TE} der Thermoelemente bei drei Experimenten sowie der Fehlerbereich bei der Ortsbestimmung.

7.2.4 Lage des Vergleichsorts bei der Berechnung

Für den Vergleich von gemessenen mit berechneten Ergebnissen müssen die Rechnungen an dem Ort x_{TE} ausgewertet werden, an dem sich im Experiment das Thermoelement befunden hat. Wie in Kap. 3 bei den Fehlereinflüssen erwähnt worden ist, kann die Lage x_{TE} des Thermoelements nach der Beendigung des Versuchs lichtmikroskopisch bis auf 0,07 mm genau bestimmt werden. Werden die Berechnungen an den Orten $x_{TE} + 0,07$ mm und

$x_{TE} - 0,07$ mm ausgewertet, ergeben sich wie in Abb. 7.7 für das Experimente PP2 dargestellt sehr starke Abweichung der berechneten von den gemessenen Temperaturverläufen.

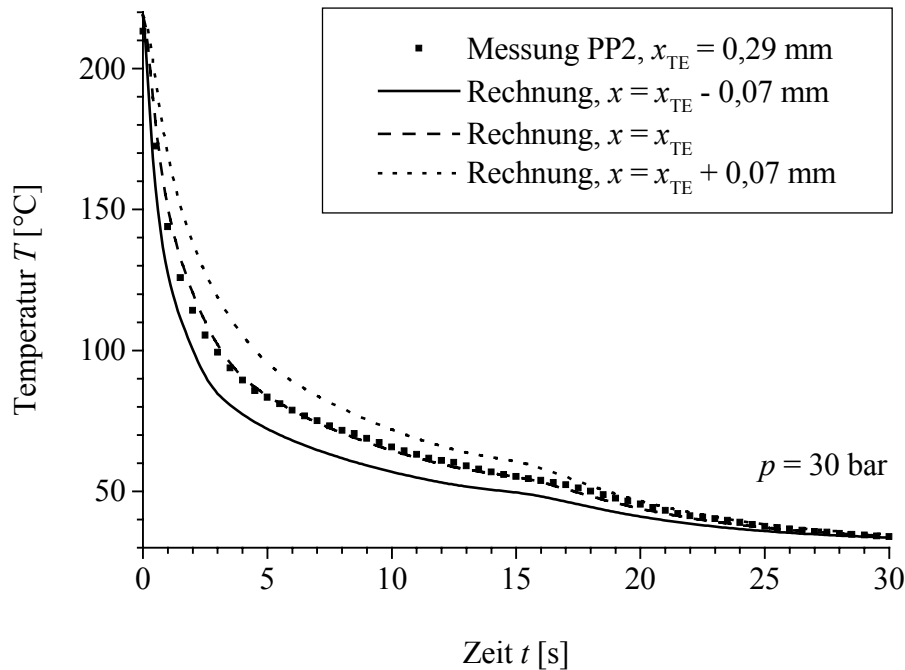


Abb. 7.7: Einfluss der Lage des Vergleichsorts auf die dargestellten Temperaturverläufe.

Anhand von Abb. 7.6 wird klar, dass gerade im Randbereich der Probe und für kleine Zeiten die genaue Kenntnis der Lage des Thermoelements für einen Vergleich von gemessenen und berechneten Temperaturen wichtig ist, weil hier der Temperaturgradient in der Probe am größten ist. Dagegen spielen für kleine Zeiten Abweichungen in der Temperaturfeldberechnung auf Grund einer fehlerhaften Berechnung der Kristallisation oder unsicherer Stoffwerte für die kristalline Phase sowie eine möglicherweise falsche Anfangsprobenlänge keine entscheidende Rolle. Deshalb wird der Vergleichsort bei der Auswertung der Rechnungen immer so gewählt, dass die berechneten und die gemessenen Temperaturverläufe für kleine Zeiten gut übereinstimmen.

Es hat sich gezeigt, dass der für alle Experimente nach dem obigen Verfahren gewählte Vergleichsort innerhalb von $\pm 0,03$ mm mit dem experimentell ermittelten Ort übereinstimmt und damit immer innerhalb des experimentellen Fehlers von $\pm 0,07$ mm liegt.

7.3 Kristallisation bei großen Temperaturänderungen

Wie in Kap. 6.2 geschildert, sind in dem System aus der Wärmeleitungsgleichung (Gl. (6.7)) und der Integralgleichung für den Kristallisationsgrad (Gl. (4.13)) alle Parameter bis auf die volumenbezogene Keimbildungsrate $\dot{N}(T(t))$ durch Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden, und vorausgegangene Untersuchungen [52, 81] festgelegt.

Wie in Kap. 4.2 diskutiert worden ist, lassen sich die vier Fälle der homogenen oder heterogenen und der thermisch aktivierten oder athermischen Keimbildung unterscheiden. Hier interessiert vor allem, ob eine Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate wie im Fall der thermisch aktivierten Keimbildung berücksichtigt werden muss, oder ob eine konstante Keimdichte wie im Fall der athermischen Keimbildung zur exakten Berechnung der Kristallisation ausreicht. Letztere wird durch eine Deltafunktion mit dem Schwerpunkt bei hohen Temperaturen beschrieben, so dass alle Keime zu Beginn der Abkühlung existieren.

In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei Rechnungen mit einer Wachstumsgeschwindigkeit, die den Transportterm nach Gl. (4.9) enthält, eine von der Temperatur unabhängige Keimbildungsrate angenommen werden muss. Eine bei allen Temperaturen gleich große Keimbildungsrate widerspricht allerdings veröffentlichten Ergebnissen anderer Autoren [13]. Ferner ist in Kap. 4.3 dargelegt worden, dass ein Transportterm nach Gl. (4.9) zu einer Wachstumsgeschwindigkeit führt, die nicht bei der Glas temperatur gegen Null geht. Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen für mehrere Polymere [41, 42] sowie den theoretischen Überlegungen, die in Kap. 4.3 besprochenen worden sind.

Daher wird die thermisch aktivierte Keimbildung, wie schon in Kap. 4.2 besprochen, durch eine Gaußfunktion beschrieben.

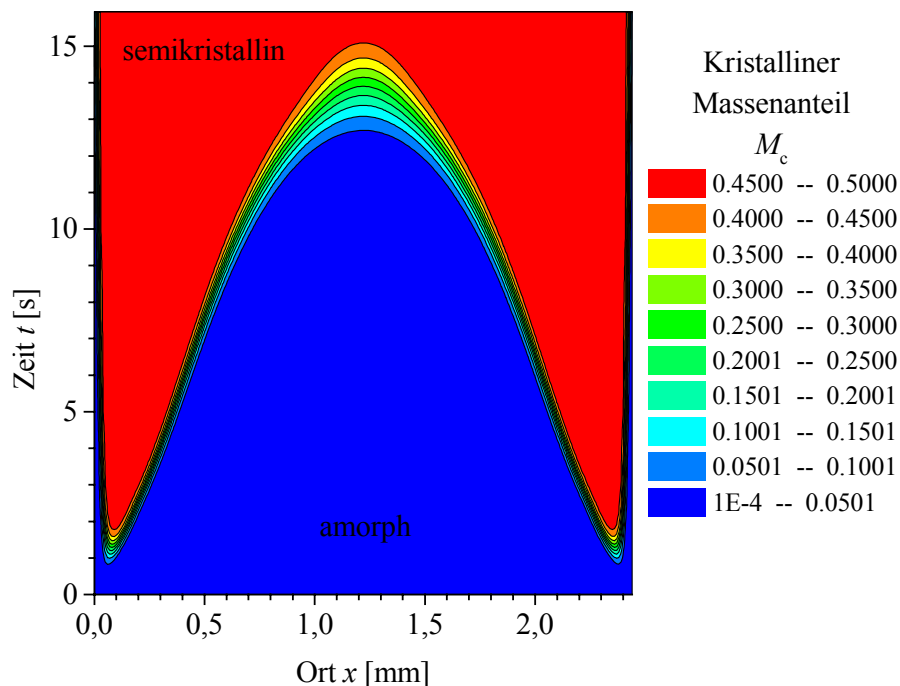


Abb. 7.8: Mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion („PP Gauß 1“, Tab. 7.1) berechnete Verteilung des kristallinen Massenanteils $M_c(x, t)$ bei der schnellen Abkühlung von Polypropylen.

Die in Abb. 7.8 dargestellte Verteilung des kristallinen Massenanteils $M_c(x, t)$ und die Temperaturverteilung $T(x, t)$ in Abb. 7.9 sind typische Ergebnisse einer Rechnung. In diesem Fall ist die schnelle Abkühlung von Polypropylen unter Verwendung einer Keimbildungsrate

in Form einer Gaußfunktion berechnet worden. Die bei dieser Berechnung benutzten Werte der Parameter sind in den Tabellen in Anhang B und in Tab. 7.1 unter dem Namen „PP Gauß 1“ zusammengefasst.

Die Kristallisation beginnt wie in Abb. 7.8 dargestellt nach etwa 1 s an beiden Rändern der 2,44 mm dicken Probe, wobei in den äußersten 40 μm auch nach 30 s nicht der maximale kristalline Massenanteil $M_c = 0,47$ erreicht wird. In der restlichen Probe stellt sich nach 16 s der maximale kristalline Massenanteil ein. Wie in Kap. 3.4 beschrieben wird, entspricht dies den experimentellen Ergebnissen an Proben aus der Abkühlvorrichtung. Diese zeigen, dass in der ganzen Probe bis auf dünne Randbereiche ein konstanter Kristallisationsgrad erreicht wird. Daher wird bei allen Rechnungen für Polypropylen als zusätzliche Randbedingung dieser Endzustand gefordert.

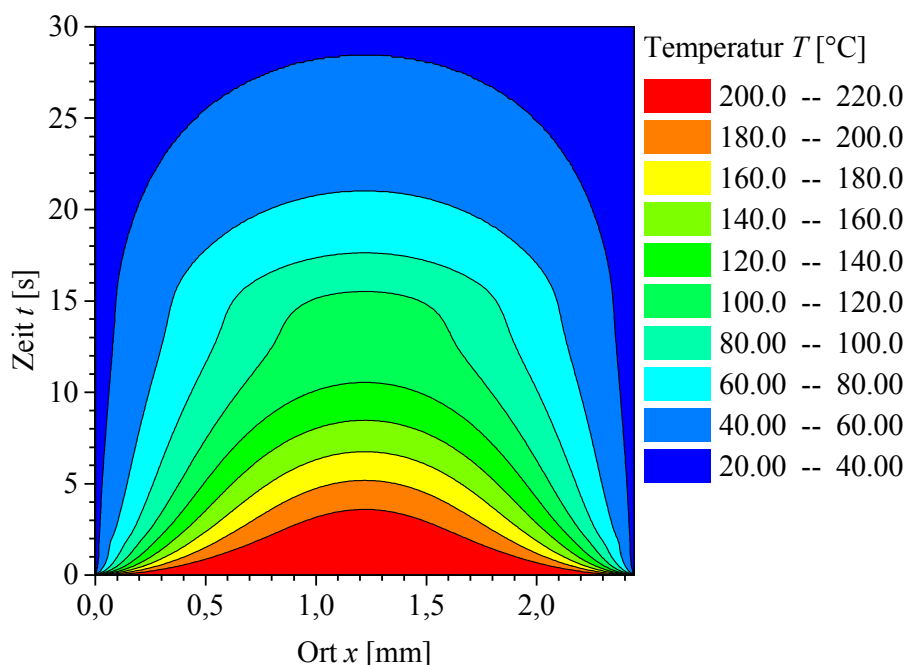


Abb. 7.9: Mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion („PP Gauß 1“, Tab. 7.1) berechnete Temperaturverteilung $T(x, t)$ bei der schnellen Abkühlung von Polypropylen.

In der Mitte der Probe beginnt die Kristallisation erst nach etwa 12 s und dauert etwa 3 s. An allen anderen Orten in der Probe vergeht 1 s während der Zunahme des kristallinen Massenanteils von $M_c = 0,05$ auf $M_c = 0,47$. Die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme zeigt deutliche Auswirkungen auf die in Abb. 7.9 dargestellte Temperaturverteilung.

Dies wird deutlicher in Abb. 7.10, in der für drei Zeiten die Temperatur T und der kristalline Massenanteil M_c als Funktion des Orts x aufgetragen sind. Nach 5 s entspricht das Temperaturprofil bis auf zwei 0,1 mm dicke Bereiche, in denen das Polymer kristallisiert, der in Abb. 7.1 gezeigten analytischen Lösung. Nach weniger als 12,5 s beginnt direkt in der Probenmitte die Kristallisation. In einem 0,3 mm dicken Kern in der Probenmitte ist die

Temperatur bei $t = 12,5$ s nahezu konstant, da in den angrenzenden zwei, jeweils 0,2 mm dicken Probenbereichen wegen der fortschreitenden Phasenumwandlung Wärme frei wird. Nach 15 s ist die Kristallisation in der Probe abgeschlossen. Man beobachtet, dass der Temperaturgradient in den äußeren 0,8 mm der Probe konstant ist. Dies entspricht dem Fall der stationären Wärmeleitung zwischen dem Kühlstempel mit Temperaturen zwischen $T = 32$ °C und $T = 33$ °C sowie dem 0,3 mm dicken Kern in der Probenmitte, dessen Temperatur sich von 12,5 s bis 15 s um weniger als 5 K erniedrigt hat.

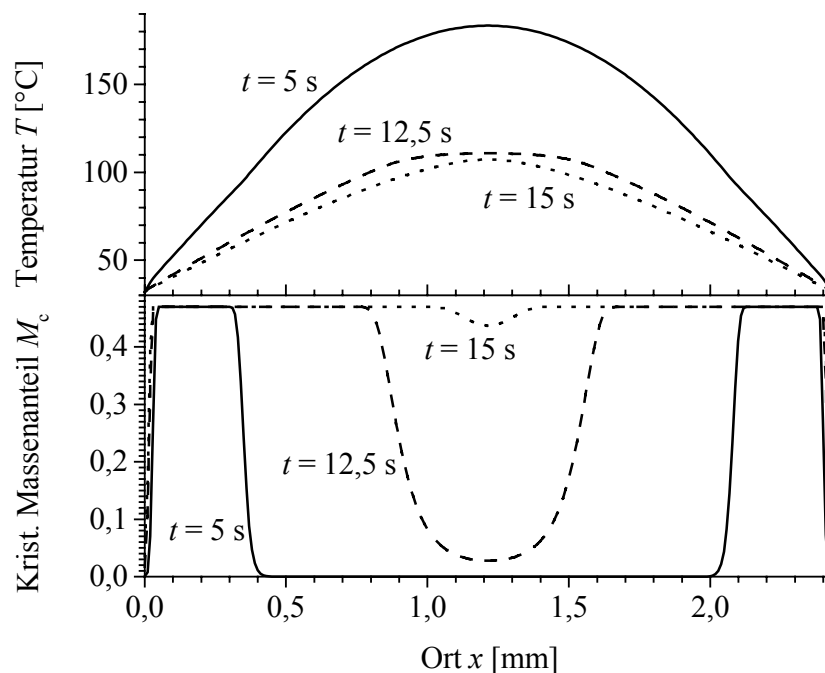


Abb. 7.10: Vergleich der mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion („PP Gauß 1“, Tab. 7.1) berechneten Temperaturverteilung $T(x, t)$ und der Verteilung des kristallinen Massenanteils $M_c(x, t)$ bei der schnellen Abkühlung von Polypropylen.

Die Bereiche der Probe, in denen Kristallisation auftritt und Wärme frei wird, wirken wie eine Isolationsschicht zwischen den inneren Probenbereichen mit höherer Temperatur und den Randbereichen mit niedrigerer Temperatur.

7.3.1 Kristallisation mit Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion

In Abb. 7.11 ist für Polypropylen der Vergleich der gemessenen mit berechneten Temperaturverläufen für $x = \text{const.}$ unter Berücksichtigung der gemessenen Probenlänge und der korrekten Wahl des Vergleichsorts bei der Berechnung dargestellt. Die zusätzlich eingezeichneten Rechtecke geben das Zeit- und Temperaturintervall wieder, in dem während der Berechnung am betreffenden Ort x der Kristallisationsgrad ξ von Null auf Eins steigt.

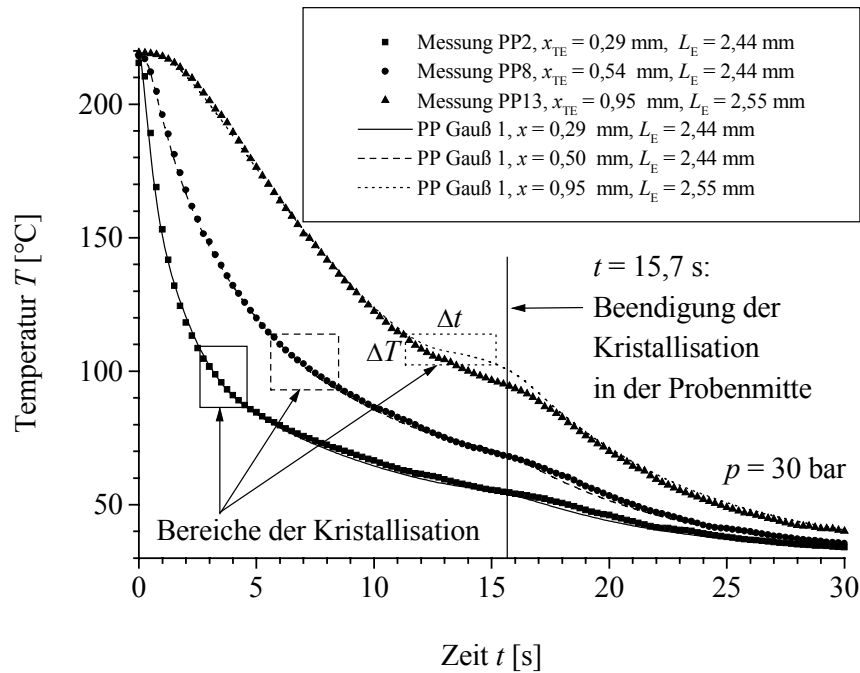


Abb. 7.11: Vergleich der mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion („PP Gauß 1“, Tab. 7.1) berechneten und der gemessenen Temperaturverläufe bei der schnellen Abkühlung von Polypropylen.

Man kann bei Polypropylen während der Abkühlung drei Zeit- bzw. Temperaturbereiche unterscheiden: vor, während und nach der Kristallisation. Polybutylenterephthalat zeigt ein anderes Verhalten, vergleiche Kap. 7.3.6. Vor der Kristallisation handelt es sich wie im vorigen Abschnitt erwähnt um ein reines Wärmeleitungsproblem in einer Polymerschmelze. Für die Wärmeleitung in der Schmelze ist einerseits die Wahl des Kristallisationsmodells unerheblich und andererseits sind die Parameter der thermischen Stoffwertmodelle sehr genau bestimmbar. Wenn, wie in Kap. 3 bereits begründet, die Annahme zutrifft, dass der Wärmeübergang vom Polymer zu den beiden Metallen perfekt ist und kein Wärmeübergangskoeffizient eingeführt werden muss, sollte die Berechnung die gemessenen Temperaturverläufe vor der Kristallisation exakt wiedergeben. Wie in Abb. 7.11 zu sehen, ist dies der Fall.

Ist die Kristallisation nach 15,7 s auch in der Probenmitte beendet, handelt es sich wieder um ein reines Wärmeleitungsproblem. Im semikristallinen Material beeinflusst die Wahl aller Parameter die Berechnung. Da die Parameter für den Kristall generell mit einer größeren Unsicherheit bestimmt werden können als die für die amorphe Schmelze, ist die Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten in diesem Bereich größer als im amorphen Bereich. Zudem wirkt sich am Ende des Kühlprozesses aus, dass der Kühlstempel Wärme aufgenommen hat und seine Temperatur daher um ca. 7 K gestiegen ist. Bei der Berechnung wurde die Temperaturerhöhung des Kühlstempels dadurch berücksichtigt, dass als konstante Randtemperatur nicht die Temperatur zu Beginn sondern die zum Ende der Abkühlung verwendet wurde.

Der Zeit- und Temperaturbereich, in dem Kristallisation auftritt, ist beim Polypropylen bezogen auf den gesamten Kühlprozess klein. Kristallisation tritt beim schnellen Abkühlen von Polypropylen an den in Abb. 7.11 bezeichneten Orten zwischen 86,5 °C und 114,9 °C auf. Am Probenrand sind die zeitlichen Temperaturänderungen größer als in der Mitte der Probe, daher ist für $x = 0,29$ mm das bei der Kristallisation durchlaufene Temperaturintervall größer als bei $x = 0,95$ mm, wo die Differenz $\Delta T = 12,4$ K beträgt. Dass die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme zu isothermer Kristallisation oder einem lokalen Temperaturanstieg führen kann, wurde bereits in Kap. 3.3 diskutiert.

Für die in Abb. 7.11 vorgestellten Berechnungen ist die in Anhang B aufgeführte Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit den Parametern aus Tab. B.5 und eine volumenbezogene Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion nach Gl. (4.7) mit den Parametern der Rechnung „PP Gauß 1“ aus Tab. 7.1 verwendet worden. Die Gleichungen und Parameter für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit entsprechen denen, die in Kap. 4.3 für Polypropylen eingeführt worden sind.

Rechnung	Volumenbezogene Keimbildungsrate			Vorfaktor der Kristallwachstumsgeschwindigkeit
	A_N [K/(m ³ s)]	B_N [K]	T_C [°C]	G_0 [m/s]
PP Gauß 1	$2 \cdot 10^{18}$	15,0	57	$2,80 \cdot 10^3$
PP Gauß 2	$1 \cdot 10^{18}$	19,0	25	$8,85 \cdot 10^3$
PP Gauß 3	$6 \cdot 10^{16}$	21,5	10	$2,80 \cdot 10^4$

Tab. 7.1: Parameter der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und der Keimbildungsrate.

Zusätzlich sind die Rechnungen „PP Gauß 2“ und „PP Gauß 3“ durchgeführt worden, bei denen, wie in Abb. 7.12 dargestellt, die Keimbildungsrate stark variiert wird. Die berechneten Temperaturverteilungen sind trotzdem nahezu identisch, da der Parameter G_0 der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, wie in Tab. 7.1 aufgeführt, geändert worden ist.

G_0 wird von „PP Gauß 1“ zu „PP Gauß 2“ um einen Faktor 3,2 geändert, also um einen 1,58 mal größeren Faktor als in Kap. 4.3 für die Streuung der Messergebnisse diskutiert.

Für jeden Ort x kann die Keimbildungsrate $dN(T(x, t))/dt$ integriert werden, um die Dichte $N(x)$ der während der Kristallisation wachsenden Keime zu ermitteln. In Abb. 7.13 werden die resultierenden Keimdichten $N(x)$ über der Temperatur $T_M(x)$ des maximalen Umsatzes am Ort x während der Kristallisation, also bei einer Temperatur etwa in der Mitte der in Abb. 7.11 angegebenen Intervalle, dargestellt. Der Logarithmus der Keimdichte hängt linear von der Temperatur bei der Kristallisation ab. Dies entspricht der Beobachtung von Eder und Janeschitz-Kriegl [13], deren Daten ebenso in Abb. 7.13 dargestellt sind. Die von den Autoren [13] angegebene Zunahme der Keimdichte um 3 Größenordnungen bei einer Abnahme der Temperatur von 127 °C auf 100 °C wird allerdings in den Berechnungen nicht vorausgesagt. Betrachtet man den Temperaturbereich von 100 °C bis 115 °C, in dem sowohl

experimentell wie auch rechnerisch bestimmte Daten vorliegen, ist die Übereinstimmung besser. Auf der Grundlage weniger Messpunkte kann allerdings keine endgültige Aussage getroffen werden.

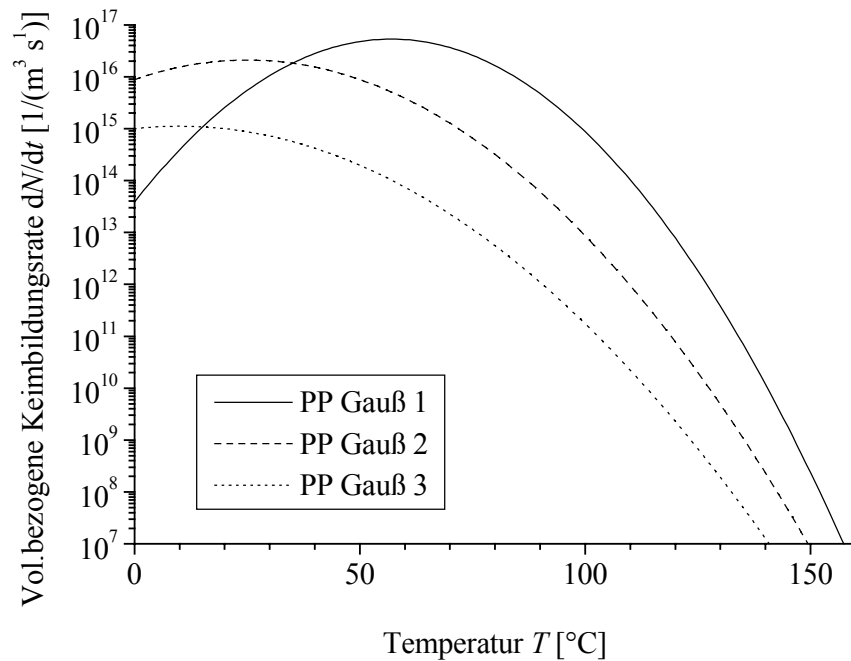


Abb. 7.12: Temperaturabhängigkeit der volumenbezogenen Keimbildungsrate $dN(T)/dt$ in Form einer Gaußfunktion.

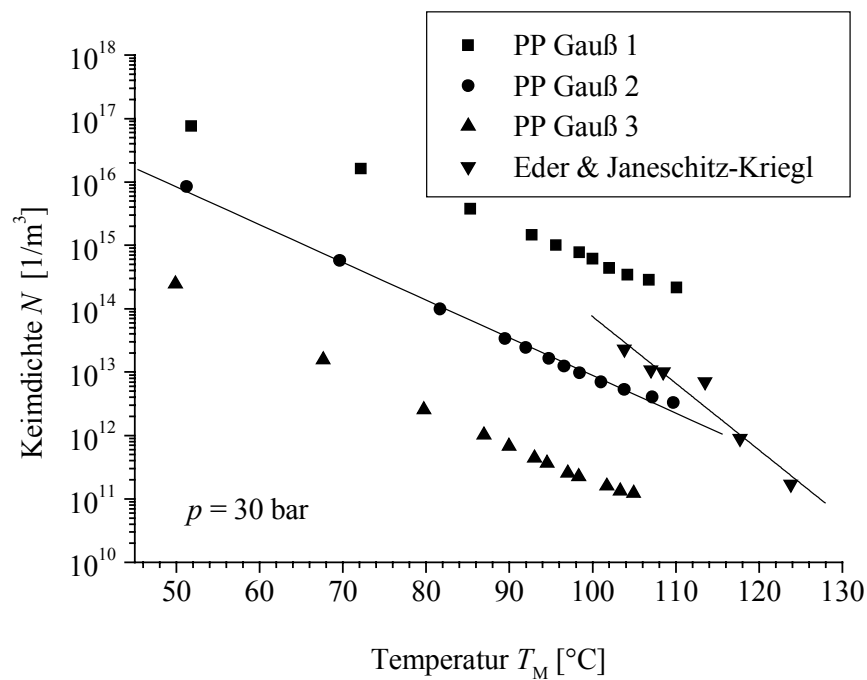


Abb. 7.13: Aus der volumenbezogenen Keimbildungsrate berechnete Keimdichte N bei der Temperatur T_M des maximalen Umsatzes sowie Daten aus [13].

Da die experimentelle Bestimmung der Sphärolithdichte bei großen Unterkühlungen gerade für das schnell kristallisierende Polypropylen sehr schwierig ist [13], kann das hier geschilderte numerische Vorgehen zur Bestimmung der Keimdichten bei sehr großen Unterkühlungen, wenn andere Methoden nicht mehr geeignet sind, sehr hilfreich sein.

Offensichtlich führt die Rechnung mit den Parametern „PP Gauß 2“ zu Keimdichten und einer Abhängigkeit der Keimdichte von der Unterkühlung, wie sie auch von Eder und Janeschitz-Kriegl für isotaktisches Polypropylen angegeben werden [13]. Trägt man die Keimdichten $N(x)$ wie in Abb. 7.14 über dem Ort x in der Probe auf, können die Ergebnisse mit denen aus Kap. 3.4 verglichen werden. Dort kann in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen der Abb. 3.7 ein etwa 0,2 mm breiter Randbereich in den Abkühlproben identifiziert werden, bei dem einzelne Sphärolithe nicht mehr auflösbar sind. Für die Randbereiche kann aus den Ergebnissen der Weitwinkelröntgenstreuung wie in Kap. 3.4 geschildert eine maximale Keimdichte von $1,9 \cdot 10^{21} \text{ 1/m}^3$ ermittelt werden. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie kann in der Probenmitte aus einem Sphärolithdurchmesser von etwa $40 \text{ }\mu\text{m}$ eine Keimdichte von $1 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}^3$ abgeschätzt werden. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Keimdichten überein, die für die Rechnung „PP Gauß 1“ und „PP Gauß 2“ ermittelt worden sind. Dabei sind für die Rechnung „PP Gauß 1“ alle Parameter bis auf die der Keimbildungsrate durch eigene Messungen oder Angaben aus der Literatur festgelegt worden. Für die Rechnung „PP Gauß 2“ ist nur der Parameter G_0 um den Faktor 3,2 gegenüber dem Wert in dem Parametersatz „PP Gauß 1“ erhöht worden.

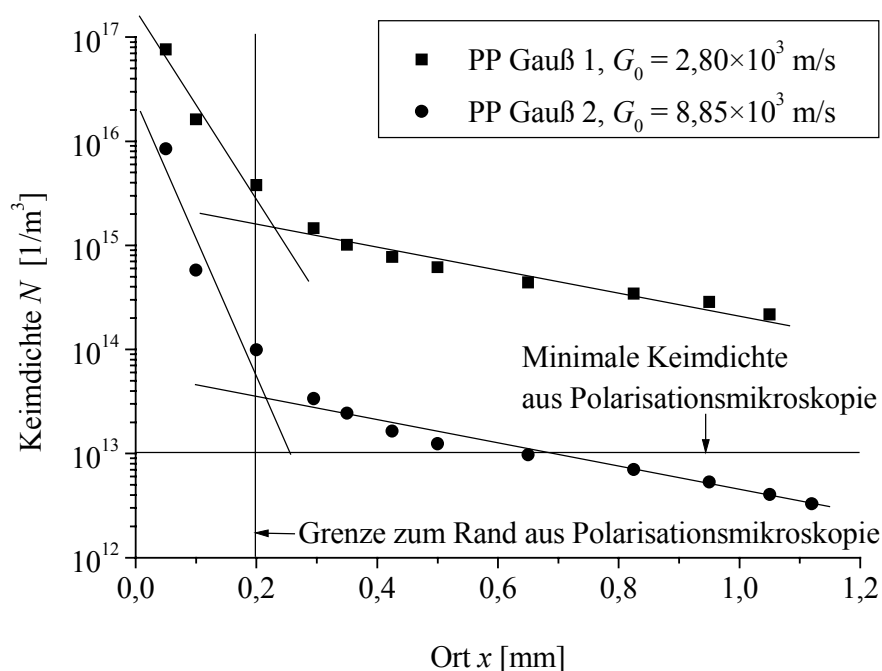


Abb. 7.14: Ortsabhängigkeit der Keimdichte für zwei Rechnungen mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion, Probenmitte bei $x = 1,22 \text{ mm}$.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Berechnung der Kristallisation bei der schnellen Abkühlung unter Verwendung einer Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion nicht nur die Temperaturverläufe sondern auch die entstehenden Morphologien in Übereinstimmung mit veröffentlichten oder eigenen Messungen voraussagt.

7.3.2 Kristallisation mit Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate durch eine Deltafunktion vereinfacht das Berechnungsprogramm erheblich und führt zu einer Verkürzung der Rechenzeiten um einen Faktor 20. Daher wurde untersucht, ob eine ähnlich gute Berechnung der gemessenen Temperaturen in der schnellen Abkühlvorrichtung wie mit der volumenbezogenen Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion auch mit einer Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion erreicht werden kann.

Ein Nachteil der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate durch eine Deltafunktion mit einem Schwerpunkt bei hohen Temperaturen liegt auf der Hand: Es wird eine für alle Orte konstante Keimzahl vorgegeben. Daher kann die Keimzahl nicht entsprechend den Prozessbedingungen lokal variieren. Eine Berechnung der Sphärolithgrößenverteilung ist ebenso wenig sinnvoll wie eine darauf aufbauende, morphologieabhängige Beschreibung mechanischer Größen.

In Abb. 7.15 werden zwei Rechnungen mit einer Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion mit experimentellen Ergebnissen und einer Rechnung mit einer Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion verglichen. Die Parameter der Rechnungen sind, soweit sie von denen in Anhang B abweichen, in Tab. 7.2 aufgelistet. Die Keimdichten A_N der Rechnungen „PP Delta 1“ und „PP Delta 2“ sind entsprechend der in Abb. 7.14 dargestellten Ergebnisse gewählt worden.

Rechnung	Volumenbezogene Keimbildungsrate			Vorfaktor der Kristallwachstumsgeschwindigkeit
	A_N [K/(m ³ s)]	B_N [K]	T_C [°C]	G_0 [m/s]
PP Gauß 1	$2 \cdot 10^{18}$	15,0	57	$2,80 \cdot 10^3$
PP Delta 1	$1 \cdot 10^{15}$	-	185	$2,80 \cdot 10^3$
PP Delta 2	$1 \cdot 10^{13}$	-	185	$8,85 \cdot 10^3$

Tab. 7.2: Parameter der Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

Man erkennt in Abb. 7.15 zwei wesentliche Eigenschaften einer Rechnung mit konstanter Keimdichte A_N : Die Kristallisation setzt im Vergleich mit einer Rechnung mit Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion eher ein und ist eher abgeschlossen. Dies führt erstens zu einer relativ großen Abweichung von experimentellen Ergebnissen im mittleren Probenbereich, hier dargestellt am Beispiel des Temperaturverlaufs am Ort $x_{TE} = 0,95$ mm. Da zweitens

die Temperaturleitfähigkeit in semikristallinen Bereichen der Probe signifikant größer ist als in den amorphen, vgl. Abb. 6.1, kühlt die Probe nach der Kristallisation schneller ab, als im Experiment ermittelt bzw. bei Rechnungen mit einer Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion vorhergesagt wurde.

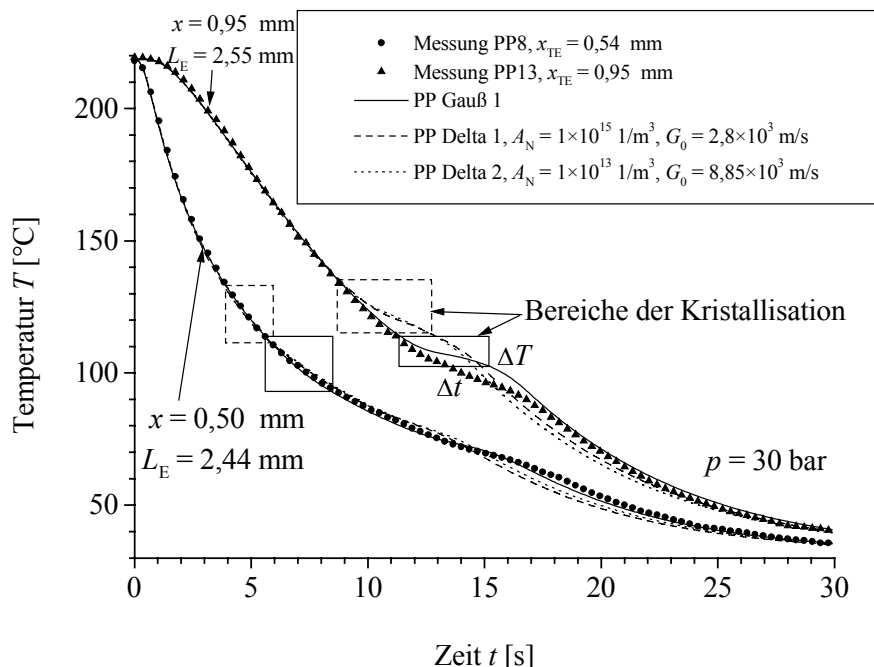


Abb. 7.15: Vergleich der mit einer volumenbezogenen Keimbildungsrate in Form einer Gauß- bzw. Deltafunktion berechneten und der gemessenen Temperaturverläufe bei der schnellen Abkühlung von Polypropylen.

Da alle Keime in einem Volumenelement zu Beginn des Prozesses vorhanden sind, wird die Dauer der Kristallisation an einem Ort allein durch den Temperaturverlauf und die Kristallwachstumsgeschwindigkeit bestimmt. Dies führt an den Probenrändern dazu, dass Kristalle nur sehr langsam wachsen und am Ende des Prozesses die nicht vollständig kristallisierte Randschicht größer ist als bei einer Rechnung mit einer Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion. Dies ist in Abb. 7.16 dargestellt.

Randbereiche, in denen der Endkristallisationsgrad Null ist, werden als amorphe Randschicht bezeichnet. Die Ausdehnung der amorphen Randschicht nimmt zu, wenn die Keimdichte erniedrigt wird. Dies muss geschehen, will man mit den berechneten Temperaturverläufen die gemessenen besser vorhersagen als in Abb. 7.15 gezeigt. Eine amorphe Randschicht mit einer Ausdehnung größer als etwa $40 \mu\text{m}$ konnte aber bei keiner Abkühlprobe beobachtet werden, vgl. Abb. 3.7.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass von den beiden untersuchten Keimbildungsraten nur die Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion geeignet ist, bei der schnellen Abkühlung die gemessenen Temperaturverläufe in engen Grenzen vorherzusagen und nach

der Abkühlung eine Ortsabhängigkeit der resultierenden Sphärolithdichte und des Kristallisationsgrads zu ergeben, die mit Messergebnissen übereinstimmt.

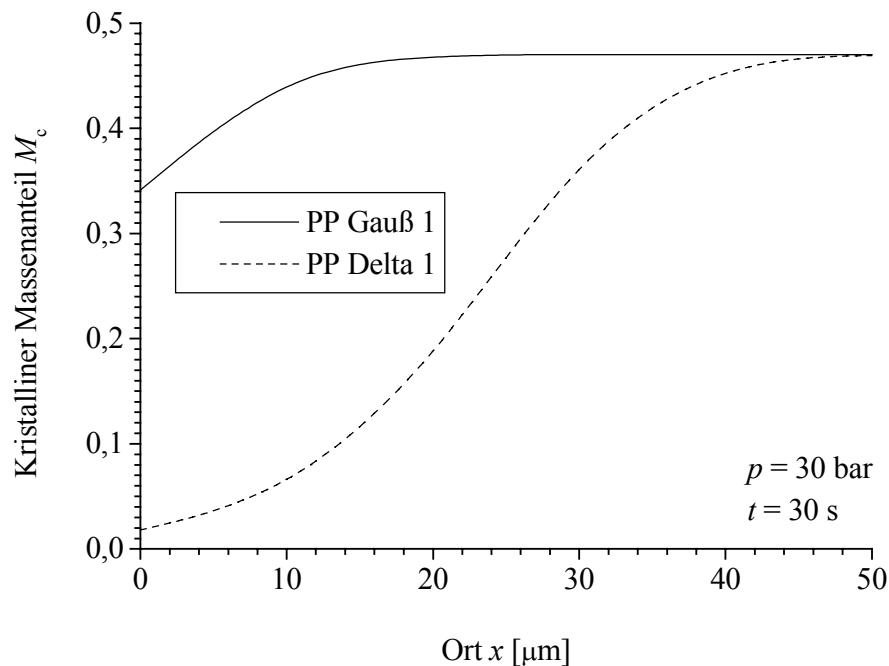


Abb. 7.16: Vergleich des mit einer volumenbezogenen Keimbildungsrate in Form einer Gauß- bzw. Deltafunktion berechneten Kristallisationsgradprofils am Prozessende zur Zeit $t = 30$ s (Parameter in Tab. 7.2).

7.3.3 Variation der Parameter der Kristallisationskinetik

In den beiden vorigen Abschnitten ist die bestmögliche Berechnung der experimentell ermittelten Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Beschreibung der Keimbildungsrate diskutiert worden. Daran anschließend wurde untersucht, wie eine Änderung der Parameter der Kristallisationskinetik das Rechenergebnis beeinflusst.

Außer der Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit werden zur Beschreibung der Kristallisationskinetik die Fusionsenthalpie ΔH_f für 100% kristallines Material und der maximal erreichbare kristalline Massenanteil M_∞ benötigt.

Die bei der Kristallisation frei werdende Wärme ist proportional zu beiden Größen. Der maximal erreichbare kristalline Massenanteil geht zusätzlich in die Gleichungen für die thermischen Stoffwerte ein und beeinflusst somit das Abkühlverhalten während und nach der Kristallisation. Zunächst wurde der Grenzfall untersucht, bei dem keine Kristallisationswärme frei wird. In Abb. 7.17 werden Ergebnisse von Berechnungen dargestellt, bei denen die Kristallisationsenthalpie ΔH_f und der maximale kristalline Massenanteils M_∞ abwechselnd zu Null gesetzt wurden.

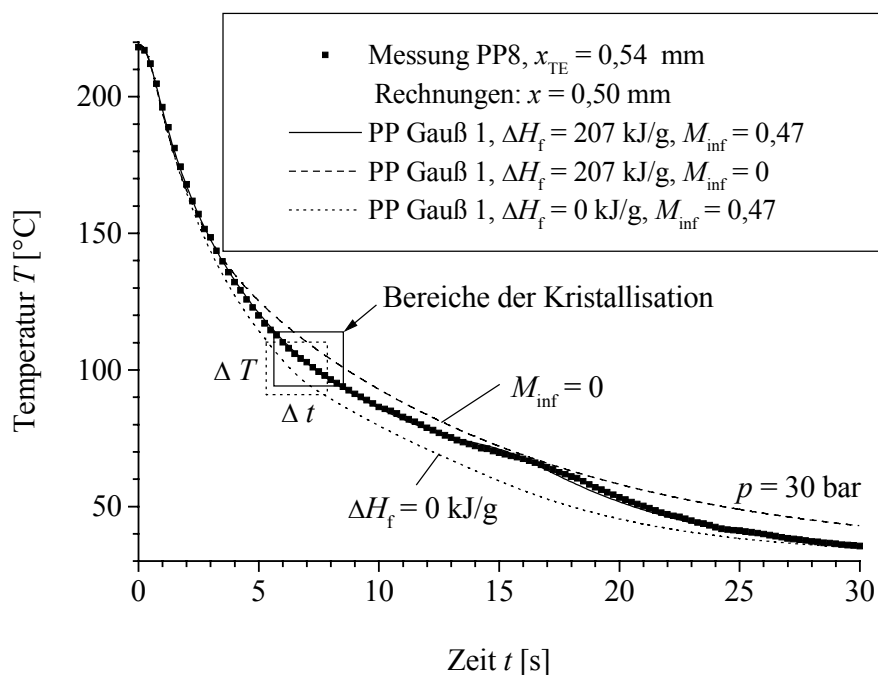


Abb. 7.17: Der gemessene Temperaturverlauf im Vergleich mit berechneten Werten, wenn die Kristallisationsenthalpie ΔH_f oder der maximale kristalline Massenanteil M_∞ identisch Null sind.

Die Rechnung mit einer zu Null gesetzten Kristallisationsenthalpie ΔH_f ergibt zu niedrige Temperaturen. Hier kristallisiert die Probe und die Stoffwertfunktionen ändern ihren Charakter von amorph zu semikristallin, so dass sich die größere Temperaturleitfähigkeit in einer semikristallinen Probe auswirkt.

Natürlich wird ebenfalls keine Kristallisationswärme frei, wenn der maximale kristalline Massenanteil M_∞ identisch Null ist. Zusätzlich wirken sich nur die Parameter zur Beschreibung des amorphen Beitrags auf die Stoffwertfunktionen aus. Daher beschreibt diese Rechnung die experimentelle Kurve nur für die amorphe Probe gut und ergibt für den restlichen Abkühlprozess zu hohe Temperaturen.

Es verwundert also nicht, wenn aus Rechnungen, bei denen die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme vernachlässigt wird, nur bedingt Schlüsse zur Kinetik der Kristallisation gezogen werden können.

Wird der maximale kristalline Massenanteil M_∞ im Bereich der Fehler des experimentell ermittelten Werts variiert, ist keine signifikante Abhängigkeit der berechneten Temperaturen hiervon erkennbar. Dies ist in Abb. 7.18 am Beispiel des Temperaturverlaufs am Ort $x = 0,95$ mm dargestellt. Die größte zu beobachtende Abweichung der berechneten von den gemessenen Temperaturen tritt in der Probenmitte für große Zeiten auf und wird mit abnehmendem kristallinen Massenanteil M_∞ größer. Für alle anderen Zeiten und Orte gilt, dass sich die Verringerung der frei werdenden Wärme und die Verringerung der Temperatur-

leitfähigkeit auf Grund eines kleiner werdenden maximalen kristallinen Massenanteils tendenziell gegenseitig aufheben.

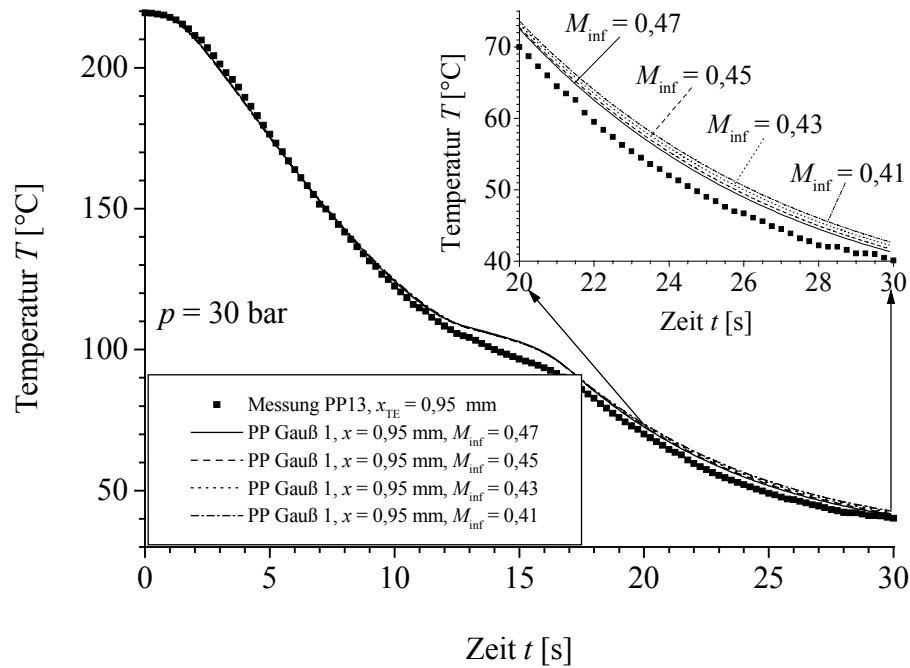


Abb. 7.18: Die Temperaturverteilung bei einer Variation des maximalen kristallinen Massenanteils M_{∞} im Bereich der Fehler des experimentell ermittelten Werts.

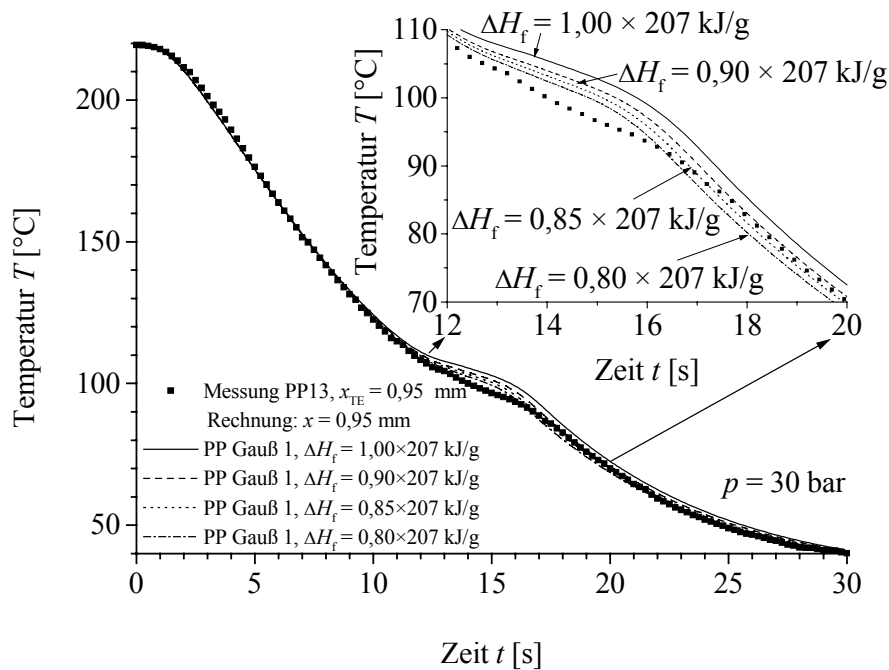


Abb. 7.19: Die Temperaturverteilung bei einer Variation der Kristallisationsenthalpie ΔH_f im Bereich der Fehler des experimentellen Werts.

Abb. 7.19 zeigt wieder am Beispiel des Temperaturverlaufs am Ort $x = 0,95$ mm die Abhängigkeit der berechneten Temperaturen von der Kristallisationsenthalpie ΔH_f . Eine relative Änderung der Kristallisationsenthalpie ΔH_f in der gleichen Größenordnung wie für den maximalen kristallinen Massenanteils M_∞ diskutiert, beeinflusst das Rechenergebn stärker. Dies unterstreicht, dass eine Voraussetzung für die exakte Berechnung der Temperaturverteilung eine genaue Kenntnis der Materialparameter ist.

7.3.4 Variation der thermischen Stoffwerte

Bei den bisher vorgestellten Rechnungen sind die thermischen Stoffwerte verwendet worden, wie sie in Kap. 5 bestimmt und in Anhang B tabelliert worden sind. Dabei treten die in Tab. 5.4 zusammengefassten experimentellen Fehler auf. Werden diese Fehler bei der Berechnung der Temperaturleitfähigkeit aus den thermischen Stoffwerten berücksichtigt, erhält man eine minimale und eine maximale Temperaturleitfähigkeit. Diese beiden Funktionen geben die Grenzen vor, in denen sich die experimentellen Fehler bei der Bestimmung der thermischen Stoffwerte auf die Temperaturfeldberechnung auswirken. Die errechneten Temperaturleitfähigkeiten sind in Abb. 6.1 dargestellt, die damit berechneten Temperaturverläufe am Ort $x = 0,95$ in Abb. 7.20.

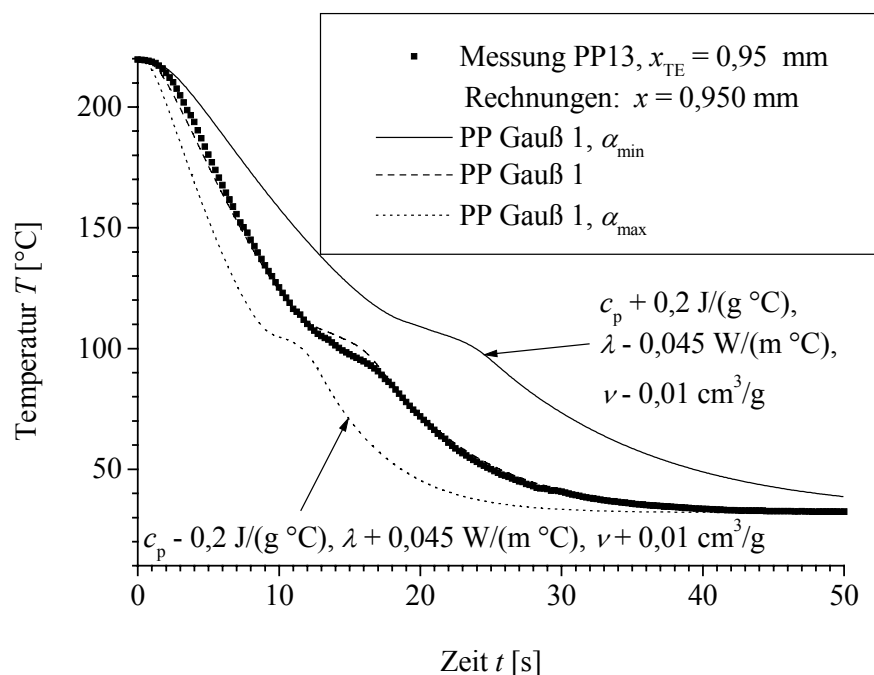


Abb. 7.20: Die Temperaturverläufe bei einer minimalen und maximalen Temperaturleitfähigkeit, die sich aus den Messfehlern bei der Bestimmung der thermischen Stoffwerte ergibt.

Wird für die Rechnung die minimale Temperaturleitfähigkeit benutzt, sinkt die Temperatur an jedem Ort wesentlich langsamer, bei Benutzung der maximalen Temperaturleitfähigkeit

wesentlich schneller, als bei Verwendung der Messwerte berechnet. Diese Abhängigkeit der Temperaturverteilung von der Temperaturleitfähigkeit ist schon in Kap. 6.3 für die analytische Lösung diskutiert worden. Die Darstellung in Abb. 7.20 soll verdeutlichen, wie sich die generell geringen experimentellen Fehler auswirken. Die relativen Fehler betragen für die Wärmekapazität weniger als 7 % und für das spezifische Volumen weniger als 1 %. Nur die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit ist mit einem relativen Fehler von unter 25 % sehr ungenau. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, wirkt sich eine Variation der Parameter der Kristallisationskinetik sogar für den Grenzfall, bei dem keine Kristallisationswärme frei wird, nicht so stark auf das Rechenergebnis aus.

In der industriellen Praxis und in der wissenschaftlichen Literatur werden bei der Behandlung der Kristallisation in Verbindung mit Wärmeleitungsproblemen sehr häufig konstante Daten für die thermischen Stoffwerte verwendet. Dabei ist die Messung des spezifischen Volumens für Berechnungen in der industriellen Praxis Standard. Die Wärmeleitfähigkeit ist die Stoffgröße, die sich relativ wenig bei der Phasenumwandlung ändert und mit dem geringsten Fehler als Funktion, die nur von der Temperatur abhängt, beschrieben werden kann, vgl. Kap. 5.2. Deshalb werden in Abb. 7.21 die für drei Stoffwertvariationen berechneten Temperaturverläufe dargestellt und mit Messwerten sowie den Ergebnissen der Rechnung „PP Gauß 1“ verglichen. Die für die Rechnungen verwendeten und von den Angaben in Anhang B abweichenden Parameter sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

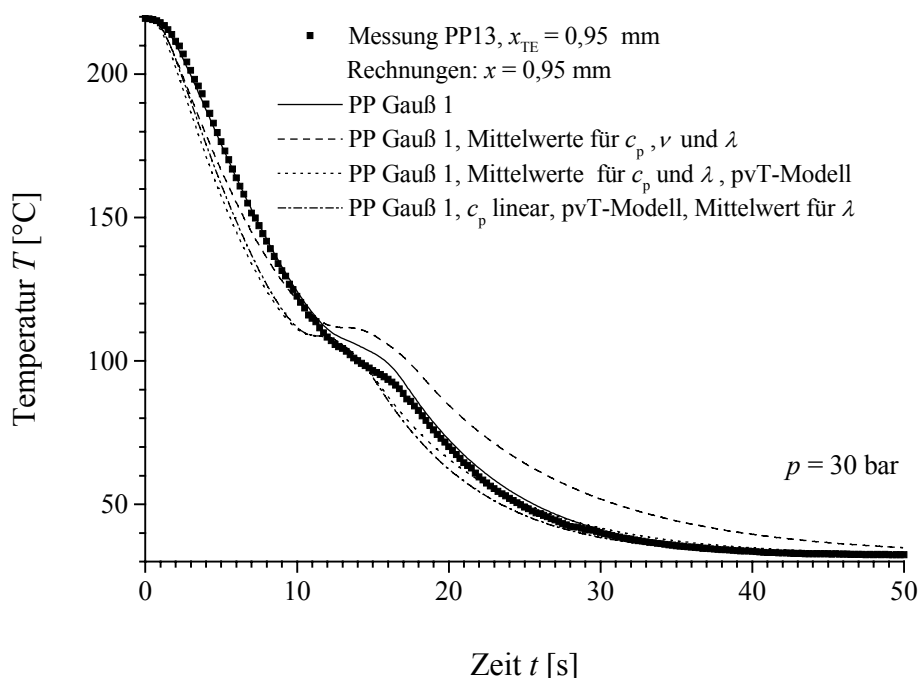


Abb. 7.21: Die Temperaturverläufe für drei Stoffwertvariationen im Vergleich mit Messwerten und der Berechnung „PP Gauß 1“.

Bei der Benutzung von Mittelwerten für alle drei thermischen Stoffwerte wird die Temperatur im Verlauf des Abkühlprozesses zunächst unter- und nach der Kristallisation überschätzt.

Letzteres beruht allerdings nicht nur auf dem numerischen Wert der Stoffdaten sondern auch auf der Tatsache, dass die Schwindung der Probe durch eine Gitteranpassung beschrieben wird, die von der Summe der spezifischen Volumina entlang der zentralen Achse des Probenzylinders abhängt. Bei einer Rechnung mit konstanten Stoffwerten behält die Probe ihre Anfangslänge bei.

Deshalb ändert sich das Ergebnis der Rechnung wesentlich, wenn das spezifische Volumen nicht als konstant angenommen, sondern wie bei der Rechnung mit Mittelwerten für c_p und λ sowie dem Modell für das spezifische Volumen aus Anhang B berechnet wird. Wird zusätzlich bei der Rechnung „ c_p linear, pvT-Modell, λ Mittelwerte“ die Wärmekapazität als linear ansteigende Funktion der Temperatur beschrieben, muss bei höheren Temperaturen mehr Wärme und bei niedrigeren Temperaturen weniger Wärme im Vergleich zu einer Rechnung mit konstanter Wärmekapazität aus der Probe abgeführt werden. Die bei der Rechnung „ c_p linear, pvT-Modell, λ Mittelwerte“ noch bestehende Differenz zur Rechnung „PP Gauß 1“ mit strukturabhängigen Stoffdaten, ist durch die Annahme einer konstanten Wärmeleitfähigkeit begründet.

Offensichtlich sind die Einflüsse der Wärmeleitfähigkeit und des spezifischen Volumens auf die Temperaturfeldberechnung größer als die der Wärmekapazität.

Rechnung	Wärmekapazität c_p	Wärmeleitfähigkeit λ	Spezifisches Volumen ν
	[J/(g K)]	[W/(m K)]	[cm ³ /g]
„Mittelwerte für c_p , ν und λ “	$c_{pa1} = c_{pc1} = 2,4529$ $c_{pa2} = c_{pc2} = 0$	$\lambda_{a1} = \lambda_{c1} = 0,18455$ $\lambda_{a2} = \lambda_{a3} = \lambda_{a4} = 0$	$\nu_{a1} = \nu_{c1} = 1,2432$ $\nu_{a3} = \nu_{c4} = 1 \cdot 10^{10}$ $\nu_{a2} = \nu_{a4} = 0$ $\nu_{c2} = \nu_{c3} = \nu_{c5} = 0$
„Mittelwerte für c_p und λ , pvT-Modell“	wie oben	wie oben	siehe Tab. B.2
„ c_p linear, pvT-Modell, Mittelwert für λ “	$c_{pa1} = c_{pc1} = 1,7479$ $c_{pa1} = c_{pc1} = 4,86 \cdot 10^{-3}$	wie oben	siehe Tab. B.2

Tab. 7.3: Parameter der Berechnung der Temperaturverläufe für drei Stoffwertvariationen (wegen Einheiten der Parameter siehe Anhang B).

7.3.5 Glasfaserverstärkte Polymere

Wie in Kap. 3.3 bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse diskutiert, nimmt in glasfaserverstärkten Proben die Temperatur schneller ab als in den unverstärkten Materialien, während der Bereich, in dem Kristallisation auftritt, bei höheren Temperaturen liegt.

Bei der Berechnung der Temperaturverteilung wird der Einfluss der Glasfasern auf die Stoffwerte berücksichtigt, indem der Parameter M_{GF} ungleich Null gesetzt wird. Bezüglich der Kristallisation ist es nach dem in Kap. 4.2 gesagten naheliegend, in glasfaserverstärktem Material zudem eine größere Keimbildungsrate anzunehmen, während die Parameter der Kristallwachstumsgeschwindigkeit nicht geändert werden.

In Abb. 7.22 sind die Ergebnisse der Berechnung mit Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion mit einem um einen Faktor 10 größeren Parameter A_N als bei der Variante „PP Gauß 1“ dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls das Ergebnis einer Berechnung für die Probenmitte ($x = 1,53$ mm) mit den Parametern der Variante „PP Gauß 1“ gezeigt. Offensichtlich stimmen die mit einer um einen Faktor 10 größeren Keimbildungsrate berechneten Temperaturen mit den experimentellen Ergebnissen bis auf Zeiten nach der Kristallisation sehr gut überein. Daraus kann man schließen, dass die Stoffwertmodelle für den amorphen Bereich sowie das Kristallisationsmodell das Abkühlen und die Kristallisation richtig beschreiben. Im Bereich des semikristallinen Materials mit Glasfasern wird dagegen eine zu schnelle Abkühlung vor allem für die Probenmitte vorhergesagt.

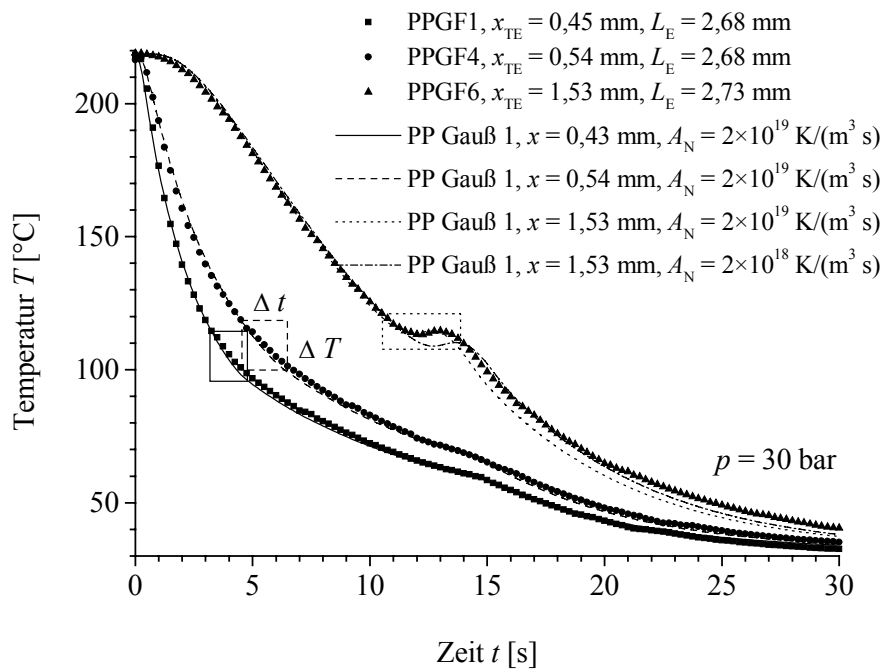


Abb. 7.22: Vergleich der mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion berechneten und gemessenen Temperaturverläufe bei der schnellen Abkühlung von verstärktem Polypropylen.

Aus der Keimbildungsrate $dN(T(x, t))/dt$ und der Temperatur $T(x, t)$ kann wieder die Keimzahl $N(x)$ berechnet werden. In Abb. 7.23 wird die für glasfaserverstärktes Polypropylen berechnete Keimdichte nach dem schnellen Abkühlprozess dargestellt. Die Werte liegen etwa um einen Faktor 6 über denen für unverstärktes Polypropylen, was sehr gut mit den Angaben von Manchado *et al.* [34] übereinstimmt, die einen Faktor von 4 bis 7 angeben. Bei der

schnellen Abkühlung macht sich der Zusatz von 2,1 % Ruß bei Hostacom G3N01 offenbar nicht in der Keimdichte bemerkbar.

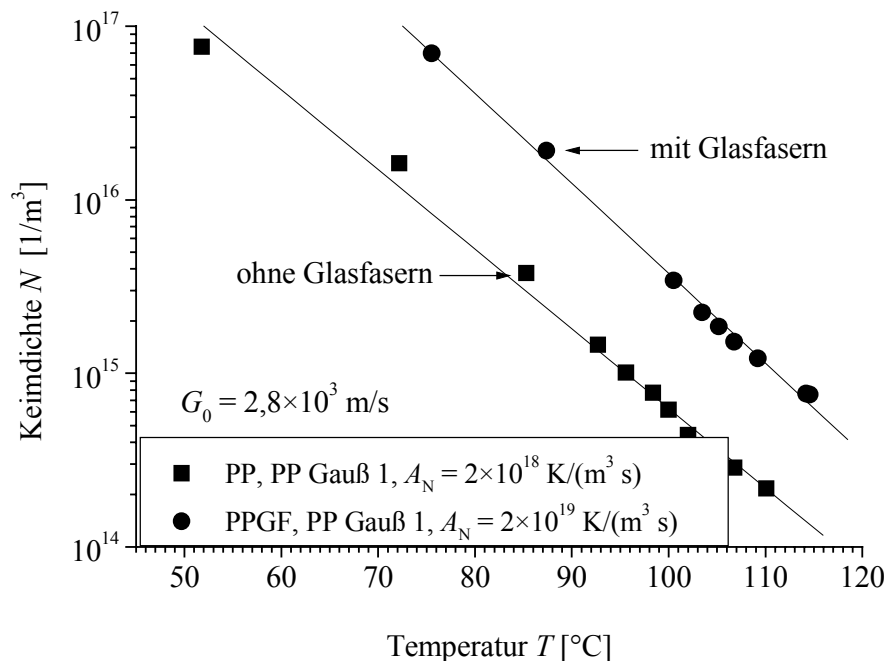


Abb. 7.23: Aus der Temperaturverteilung und der volumenbezogenen Keimbildungsrate berechnete Keimdichten für verstärktes und unverstärktes Polypropylen als Funktion der Temperatur der maximalen Änderung des Kristallisationsgrads.

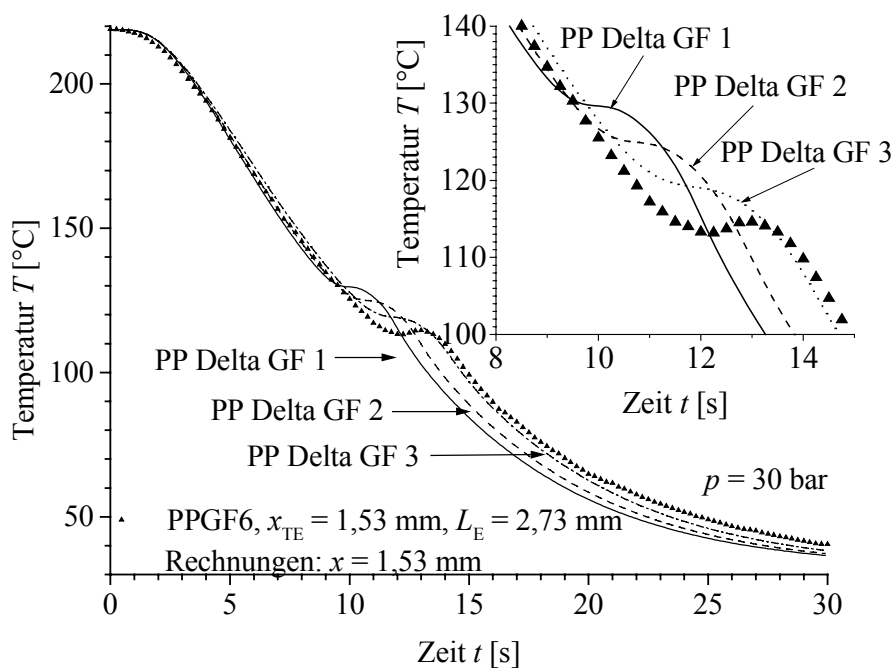


Abb. 7.24: Vergleich der mit volumenbezogenen Keimbildungsraten in Form einer Deltafunktion berechneten und gemessenen Temperaturverläufe bei der schnellen Abkühlung von verstärktem Polypropylen.

Wird zur Berechnung der Temperaturverläufe statt der Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion eine in Form einer Deltafunktion, also eine konstante Keimdichte, verwendet, wird keine genügend gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Temperaturen erreicht. Abb. 7.24 zeigt am Beispiel des Temperaturverlaufs in der Probenmitte bei $x = 1,53$ mm, dass Keimdichten unter dem Wert für das unverstärkte Polymer (vgl. Tab. und Rechnung „Delta 1“) vorgegeben werden müssen. Nur dann wird die Kristallisation so verlangsamt, dass sie bei tieferen Temperaturen einsetzt und ausreichend lange anhält.

Denn nur ein lange andauernder Abfluss von Wärme aus der Mitte führt zu dem experimentellen Temperaturverlauf. Aber wie die Vergrößerung in Abb. 7.24 zeigt, wird mit kleineren Keimdichten die Temperaturerhöhung um etwa 2 K während der Kristallisation nicht mehr von der Rechnung vorhergesagt.

Rechnung	Delta GF 1	Delta GF 2	Delta GF 3
A_N [K/(m ³ s)]	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14}$

Tab. 7.4: Parameter A_N der Keimbildungsraten in Form von Deltafunktionen.

Somit ist auch bei der Kristallisation von glasfaserverstärktem Polypropylen eine Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion besser zur Vorhersage der Kristallisation und der Temperaturverteilung in schnell abkühlenden Proben geeignet als eine Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion. Das bedeutet, dass die Keimbildung für verstärktes und unverstärktes Polypropylen thermisch aktiviert ist und als homogene Keimbildung beschrieben werden kann.

7.3.6 Schnelle Abkühlung von Polybutylenterephthalat

In Abb. 7.25 sind der gemessene und zwei berechnete Temperaturverläufe in der Mitte ($x_{TE} = 1,30$ mm) einer 2,62 mm langen Zylinderprobe aus unverstärktem Polybutylenterephthalat während der schnellen Abkühlung dargestellt. Die Rechnungen sind für eine Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion mit den in Anhang B aufgeführten Gleichungen und mit Parametern aus Tab. B.5 und Tab. 7.5 durchgeführt worden.

Rechnung	Volumenbezogene Keimbildungsrate		
	A_N [K/(m ³ s)]	B_N [K]	T_C [°C]
PBT Gauß 1	$6 \cdot 10^{21}$	31	-9
PBT Gauß 2	$1 \cdot 10^{22}$	30	-9

Tab. 7.5: Parameter der Keimbildungsrate und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

Die Rechenergebnisse unterscheiden sich signifikant im in Abb. 7.25 dargestellten Temperaturverlauf sowie im Endkristallisationsgrad, obwohl für die Parameter der

Keimbildungsrate annähernd gleiche Werte gewählt wurden. Wie in Abb. 7.26 dargestellt, ist die Temperaturabhängigkeit der zwei Keimbildungsraten in dem Bereich, in dem die Kristallisation auftritt, nahezu gleich.

Die Rechnung „PBT Gauß 1“ liefert höhere Endkristallisationsgrade als die Rechnung „PBT Gauß 2“, aber in beiden Fällen wird an keinem Ort der maximale kristalline Massenanteil $M_c = 0,33$ erreicht. So ist als Ende des Kristallisationsbereichs in den Abbn. 7.25 und 7.26 der Zeitpunkt definiert, an dem der kristalline Massenanteil nicht mehr zunimmt. Auf der Temperaturskala entspricht dies Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs, der für Polybutylenterephthalat bei $T_g^0 = 69\text{ °C}$ [71] liegt. Für die Rechnung „PBT Gauß 1“ ist die Ortsabhängigkeit des kristallinen Massenanteils zu verschiedenen Zeiten in Abb. 7.27 dargestellt. Wie beim Polypropylen kristallisiert das Polymer zuerst in den Randbereichen der Probe, dann in der Probenmitte. Allerdings werden in einer $200\text{ }\mu\text{m}$ breiten Schicht direkt am Kühlstempel so schnell Temperaturen in der Nähe der Glasstemperatur erreicht, dass dort keine Kristallisation auftritt und sich eine amorphe Randschicht ausbildet. In einer sich daran anschließenden Schicht von ca. $150\text{ }\mu\text{m}$ Breite nimmt der Kristallisationsgrad zur Probenmitte hin Werte an, die deutlich größer als Null sind und in polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zu sichtbaren Effekten führen. Dies ist in der Abb. 3.8 für die Probe „PBT3“ dargestellt worden, für die auch die Berechnungen durchgeführt worden sind. In der polarisationsmikroskopischen Aufnahme erkennt man denselben Schichtaufbau der Probe, nur sind die Schichten mit etwa $150\text{ }\mu\text{m}$ und $80\text{ }\mu\text{m}$ dünner als berechnet.

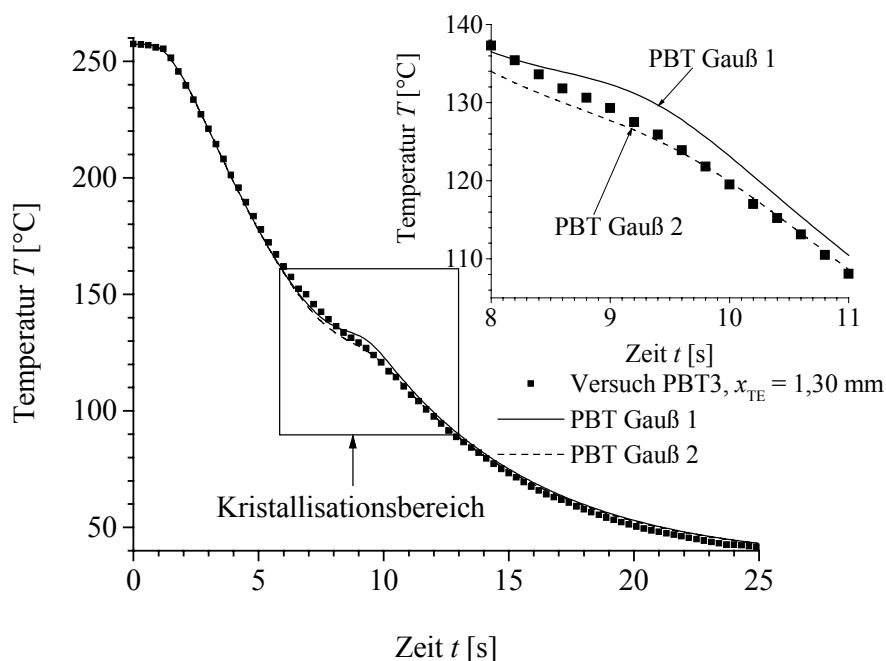


Abb. 7.25: Vergleich der mit volumenbezogener Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion berechneten und gemessenen Temperaturverläufe bei der schnellen Abkühlung von unverstärktem Polybutylenterephthalat.

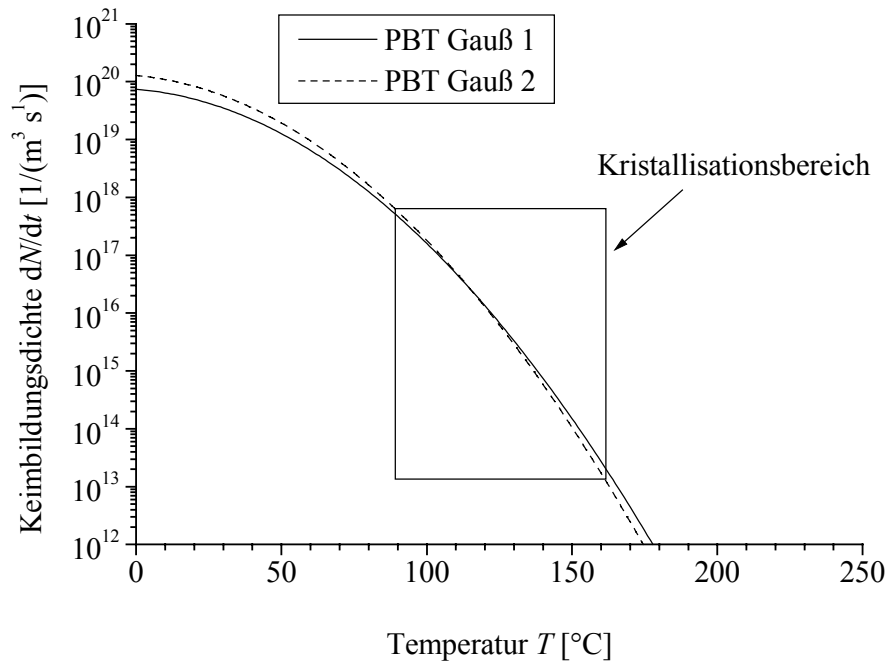


Abb. 7.26: Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion in Polybutylenterephthalat.

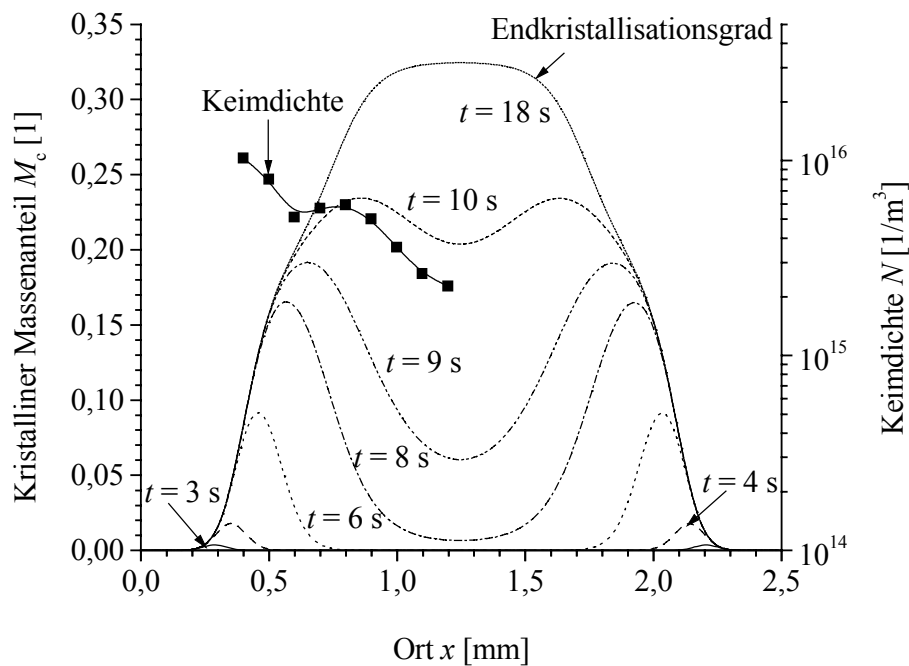


Abb. 7.27: Kristalliner Massenanteil und aus Temperaturverteilung und Keimbildungsrate berechnete Keimdichte von Polybutylenterephthalat.

Allerdings ist in Abb. 3.8 auch keine amorphe Schicht an der unteren Stahlplatte zu erkennen, so dass dort von einer wesentlich langsameren Abkühlung ausgegangen werden muss als in der Berechnung für diesen Probenteil vorhergesagt. Dies wird auf die in Kap. 3.2 besprochenen Fehlereinflüsse bei Experimenten in der Abkühlvorrichtung zurückgeführt.

Die bei der Rechnung „PBT Gauß 1“ resultierende Keimdichte ist ebenso in Abb. 7.27 dargestellt. Die Ortsabhängigkeit ist nicht so ausgeprägt wie beim Polypropylen, vielmehr nimmt die Keimdichte nur um einen Faktor 5 von $2 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3$ in der Probenmitte auf den Wert $1 \cdot 10^{16} \text{ 1/m}^3$ zum Rand hin zu. Damit liegen die berechneten Werte wie auch beim Polypropylen in dem durch die Polarisationsmikroskopie und die Weitwinkelröntgenstreuung gegebenen Intervall, das in Kap. 3.4 ermittelt worden ist.

7.4 Kristallisation unter Druck

In Kap. 4.5 ist die Druckabhängigkeit der Kristallisation diskutiert worden. Es sind die Gl. (4.16) und die Gl. (4.17) eingeführt worden, um die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsschmelztemperatur und der Glas temperatur zu beschreiben. Nimmt der Druck zu, steigen die beiden Übergangstemperaturen. Damit wird nach Gl. (4.8) die Wachstumsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen hin verschoben. Dies ist für Polypropylen in Abb. 4.9 und für Polybutylenterephthalat in Abb. 4.10 dargestellt worden.

Die Gültigkeit der Gl. (4.16) und der Gl. (4.17) kann überprüft werden, indem die Messungen des spezifischen Volumens an Proben in der Kolben-pvT-Anlage, wie sie in Kap. 5.3 beschrieben worden sind, nachgerechnet werden. Dazu wird zunächst der Grenzfall betrachtet, bei dem Wärmeleitung und Kristallisation in den Proben entkoppelt sind. In den Proben wird dazu eine homogene, linear mit der Temperatur abnehmende Temperatur angenommen und die bei der Kristallisation freiwerdende Wärme vernachlässigt.

In einem zweiten Schritt wird die Temperaturverteilung in den Proben unter Berücksichtigung der Kristallisation nach dem in Kap. 6.5 vorgestellten Verfahren mit der Randbedingung einer konstant abnehmenden äußeren Temperatur $T(R_Z, t)$ am Stahlmantel berechnet.

In beiden Fällen wird nach den in Anhang B zusammengefassten Gleichungen aus der Temperatur und dem kristallinen Massenanteil das spezifische Volumen berechnet und mit Messergebnissen verglichen.

7.4.1 Grenzfall konstanter Abkühlung der Probe

Bei einer ersten Betrachtung kann wegen der kleinen Kühlgeschwindigkeiten von 2,5 K/min bei den Messungen von Polypropylen und 5 K/min für Polybutylenterephthalat angenommen werden, dass sich keine Temperaturgradienten in den Proben ausbilden. Die Wärmeleitungsgleichung und die Kristallisationsgleichungen werden entkoppelt, indem die bei der Kristallisation frei werdende Wärmemenge vernachlässigt wird. Unter diesen Annahmen erniedrigt sich beim Abkühlen die Temperatur in der gesamten Probe linear mit fortschreiten der Zeit.

Die Ergebnisse der mit diesen Annahmen für eine Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion durchgeführten Rechnungen sind in Abb. 7.28 für Polypropylen und in Abb. 7.30 für Polybutylenterephthalat dargestellt. Dabei sind die Parameter aus Anhang B und aus Tab. 7.6 verwendet worden. Generell werden der Schmelze- und der semikristalline Bereich so gut berechnet, wie es die in Kap. 5.3 beschriebene Anpassung der Gleichungen zur Beschreibung des spezifischen Volumens an die Messdaten zulässt. Die Berechnung des vom Abkühlprozess abhängigen kristallinen Massenanteils wirkt sich nur auf den Umwandlungsbereich aus.

Keimdichte		Polypropylen	Polybutylenterephthalat
$N [1/m^3]$	ohne Glasfasern	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{14}$
	mit Glasfasern (und Ruß bei PP)	$1 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{15}$

Tab. 7.6: Parameter der volumenbezogenen Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion für die Berechnung des druck- und temperaturabhängigen spezifischen Volumens von Polypropylen und Polybutylenterephthalat.

Wie in Abb. 7.28 dargestellt, stimmt im Fall des reinen Polypropylens die Rechnung mit Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion nach der geeigneten Wahl der Keimzahl N und der Druckabhängigkeiten α_g und α_m für die Glas- und die Gleichgewichtsschmelztemperatur gut mit der Messung überein. Trotzdem werden zwei Unterschiede zwischen Rechnung und Messung deutlich.

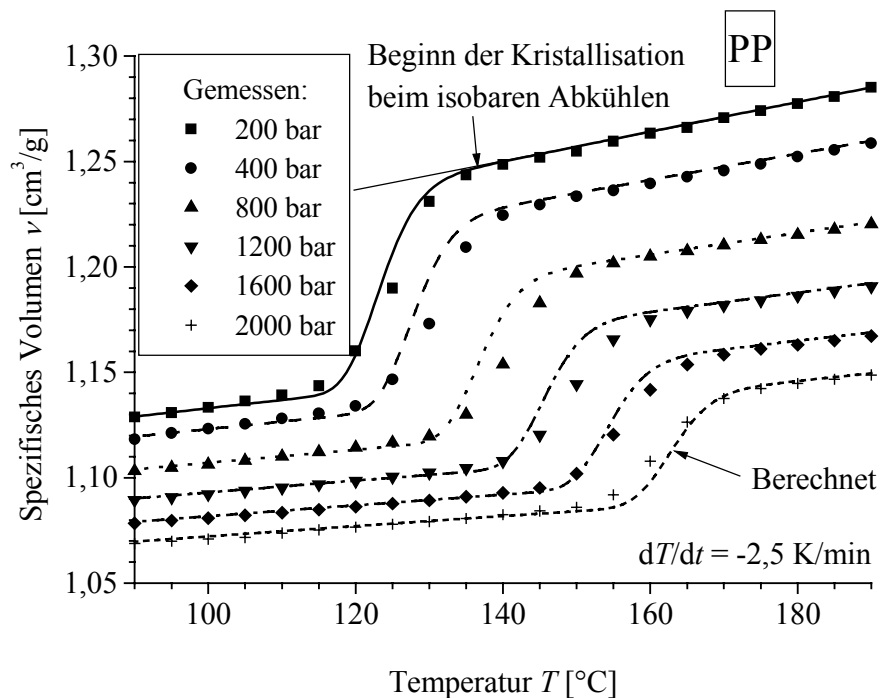


Abb. 7.28: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kristallisation von isotaktischem Polypropylen: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze.

Erstens wird bei einer Rechnung der Wert für das spezifische Volumen eines semikristallinen Polymers während der Abkühlung für alle Drücke eher erreicht, als dies experimentell bestimmt wird. An dieser Stelle kann nicht entschieden werden, ob dies darauf zurückzuführen ist, dass die Kristallisation bei der Rechnung zu schnell abläuft, oder ob die Annahme einer homogenen Proben temperatur, die gleich der vorgegebenen äußeren Temperatur ist, zu dieser Beobachtung führt.

Zweitens gibt es Abweichungen von der Temperatur, bei der die Kristallisation einsetzt, wenn der Druck größer oder gleich 400 bar ist. Nach den in Anhang B zusammengestellten Gleichungen für das spezifische Volumen ist dies die Temperatur, bei der sowohl im Experiment wie auch bei der Rechnung das spezifische Volumen von dem linearen Verlauf im amorphen Bereich abweicht. Dies ist in Abb. 7.28 angedeutet.

Die so bestimmten Temperaturen zu Beginn der Kristallisation beim isobaren Abkühlen sind in Abb. 7.29 aufgetragen. Sie stimmen für Drücke von 200 bar und 2000 bar bei Experiment und Rechnung gut überein, da die Keimdichte N und die Druckabhängigkeiten α_g und α_m für die Glas- und die Gleichgewichtsschmelztemperatur geeignet gewählt worden sind. Die Berechnung reagiert bei vorgegebener Kristallwachstumsgeschwindigkeit empfindlich auf die Wahl der Keimdichte N und der Druckabhängigkeiten α_g und α_m , so dass diese Werte bei sonst gleichen Parametern mit großer Genauigkeit bestimmt werden können.

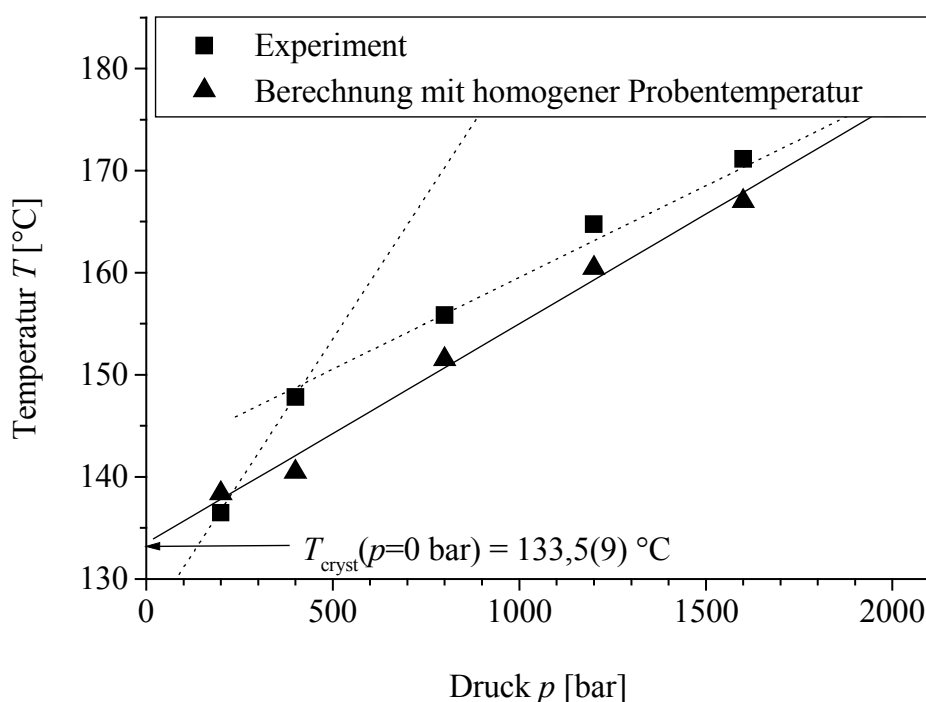


Abb. 7.29: Druckabhängigkeit der Temperaturen zu Beginn der Kristallisation beim isobaren Abkühlen von isotaktischem Polypropylen. Der Fehlerbalken liegt innerhalb der Symbole.

Die berechneten Werte in Abb. 7.29 werden gut durch eine Gerade approximiert. Die Gerade kennzeichnet die Temperaturen, bei denen die Kristallwachstumsgeschwindigkeit den

konstanten Wert $G \approx 0,62 \mu\text{m/s}$ für alle Drücke bis 2000 bar hat. Das entspricht der Tatsache, dass in erster Näherung eine lineare Verschiebung der Kurve der Wachstumsgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen mit steigendem Druck angenommen werden kann. Dies ist gerechtfertigt, da, wie in Abb. 4.9 dargestellt, die Änderung der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit und der Halbwertsbreite bei einer Zunahme des Drucks gering ist.

Es ist jedoch naheliegend, dass die Parameter G_0 , C_1 , C_2 und K_g der Kristallwachstumsgeschwindigkeit anders als im hier verwendeten Modell angenommen vom Druck abhängen. Denn wie in Kap. 4.5 beschrieben, existiert in Polypropylen bei Drücken größer als 500 bar eine zweite kristalline Phase, die eine andere freie Enthalpie und andere Oberflächenenergien als die α -Phase aufweist [18]. Daher haben auch die genannten Parameter der Wachstumsgeschwindigkeit für die γ -Phase andere Werte als für die α -Phase.

Das bedeutet, dass ab 400 bar andere Werte für die Parameter G_0 , C_1 , C_2 und K_g der Kristallwachstumsgeschwindigkeit sowie für die Druckabhängigkeiten α_g und α_m zu benutzen sind. Dann wird wieder eine lineare Abhängigkeit der Temperatur zu Beginn der Kristallisation vom Druck erhalten, wie sie in Abb. 7.29 durch die gestrichelten Geraden angedeutet ist.

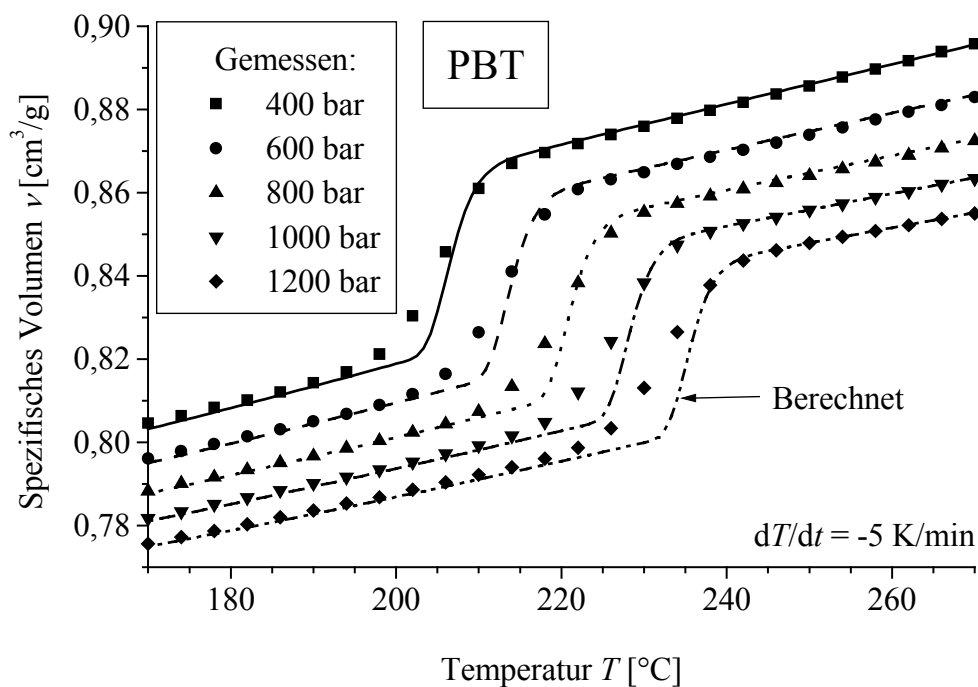


Abb. 7.30: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kristallisation von Polybutylterephthalat: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze.

Ein starkes Indiz für die Richtigkeit der obigen Überlegungen ist der in Abb. 7.30 dargestellte Vergleich des berechneten spezifischen Volumens von Polybutylterephthalat mit dem bei einer Kühlgeschwindigkeit von 5 K/min gemessenen. Wie in Kap. 4.5 diskutiert, kann bei Polybutylterephthalat davon ausgegangen werden, dass im Bereich von 0 bar bis 2000 bar unabhängig vom Druck nur die α -Phase kristallisiert. Dann sollte es bei geeigneter Wahl der

Parameter α_g und α_m für die Beschreibung der Druckabhängigkeiten der Glas- und der Gleichgewichtsschmelztemperatur möglich sein, den experimentell bestimmten Beginn der Kristallisation beim isobaren Abkühlen exakt nachrechnen zu können. Wie Abb. 7.30 belegt, trifft dies für Polybutylenterephthalat zu.

Auch bei der Berechnung des spezifischen Volumens von Polybutylenterephthalat fällt auf, dass der Umwandlungsbereich schneller durchlaufen wird, als dies im Experiment gemessen wird. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt als beim Polypropylen. Da die Kühlgeschwindigkeit bei den Versuchen mit Polypropylen 2,5 K/min statt 5 K/min wie beim Polybutylenterephthalat betragen hat, liegt es nahe, dass die Abweichung der Berechnung vom experimentellen Ergebnis auf die Entkopplung von Wärmeleitung und Kristallisation zurückzuführen ist. Daher wird die Beobachtung der zu schnellen Umwandlung im nächsten Abschnitt diskutiert.

Enthalten die Polymere Glasfasern und im Fall des Polypropylen auch Ruß, ist wieder die Berechnung des spezifischen Volumens mit geringen Abweichungen von experimentellen Ergebnissen möglich. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Ergebnissen ist für glasfaserverstärktes Polybutylenterephthalat in Abb. 7.31 und für Polypropylen in Abb. 7.32 dargestellt.

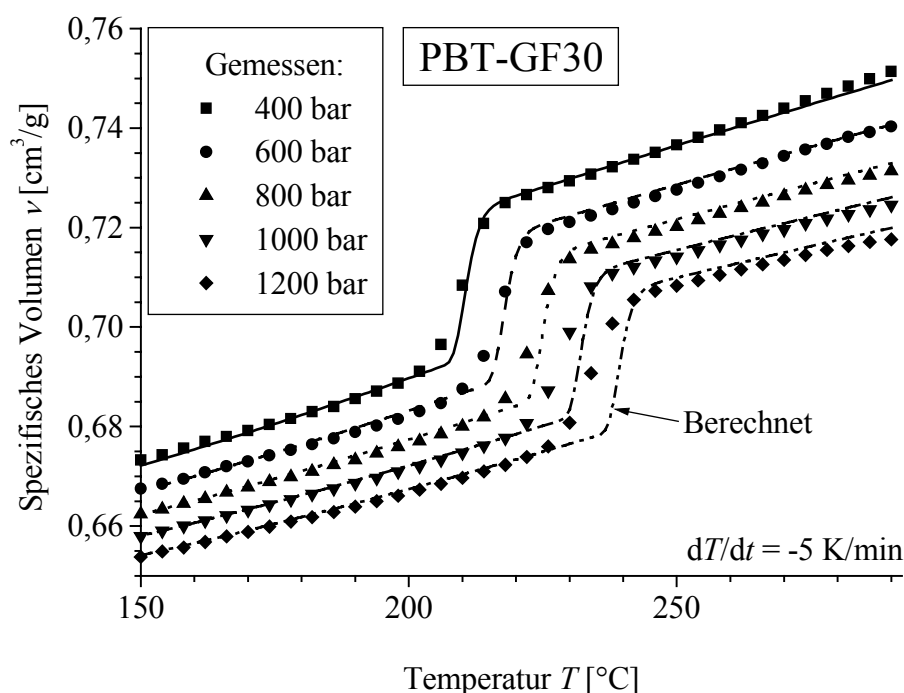


Abb. 7.31: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kristallisation von Polybutylenterephthalat mit einem Glasfasergehalt $M_{GF} = 0,304$: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze.

Dabei wird im Fall des Polybutylenterephthalats bei der Berechnung eine Dichte von $3 \cdot 10^{15}$ Keimen pro m^3 angenommen. Die Erhöhung der Keimdichte bei Anwesenheit von

Glasfasern um eine Größenordnung entspricht den Ergebnissen, die Manchado *et al.* [34] für Polypropylen beobachtet haben.

Bei der Berechnung des spezifischen Volumens des glasfaser- und rußgefüllten Polypropylen wird eine Keimdichte von $1 \cdot 10^{14} \text{ 1/m}^3$ angenommen, die fast drei Größenordnungen über der des reinen Homopolymers liegt. Nach den eigenen Ergebnissen für Polybutylenterephthalat und denen für Polypropylen [34] ist davon die Erhöhung um eine Größenordnung auf die Anwesenheit von Glasfasern zurückzuführen. Somit erhöht der Rußmassenanteil von 2,1 % die Keimdichte um einen Faktor 100. Wie in Kap. 4.2 diskutiert, ist durch die Untersuchungen an Polypropylen mit organischen Nukleierungshilfsmitteln [39] für Ruß maximal ein Faktor 1000 zu erwarten gewesen.

Auf die Kristallisation bei verschiedenen Drücken hat die Zugabe von Glasfasern oder Ruß in der Form der Keimdichtenerhöhung den gleichen Einfluss, so dass die Druckabhängigkeit der Kristallisation allein über die Glas- und die Gleichgewichtsschmelztemperatur beschrieben werden kann.

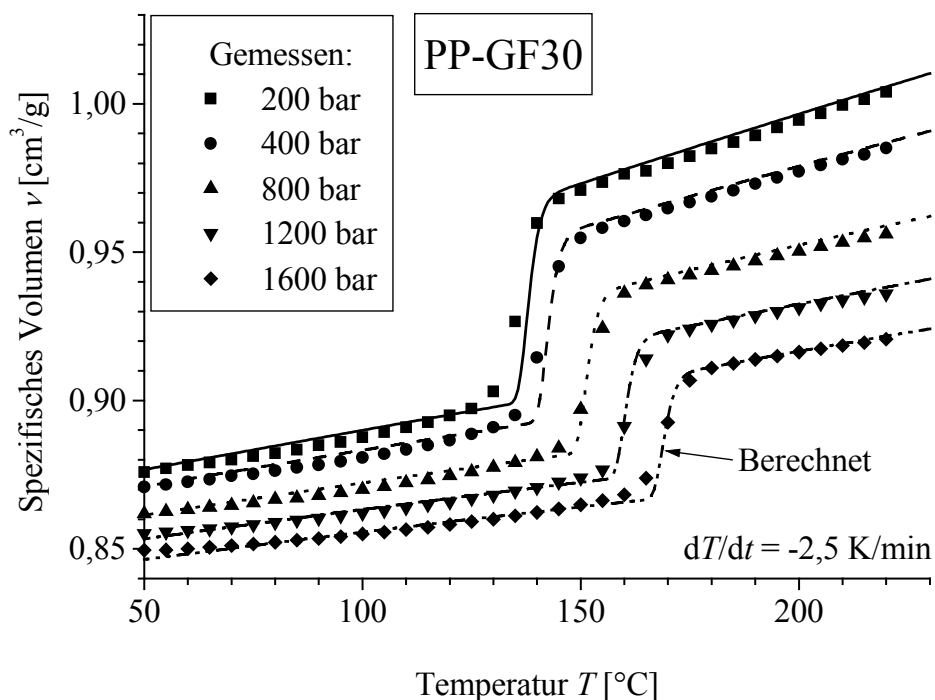


Abb. 7.32: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Kristallisation von isotaktischem Polypropylen mit einem Glasfasergehalt $M_{GF} = 0,32$: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens beim isobaren Abkühlen aus der Schmelze.

Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass bei Anwesenheit von Glasfasern und Ruß mit Anteilen von 30 bzw. 2 Massenprozent in den Polymeren Polypropylen und Polybutylenterephthalat für eine realistische Berechnung eine Erhöhung der Keimdichte angenommen werden muss. Die Werte für die Erhöhung der Keimdichte stimmen mit den Ergebnissen anderer Gruppen [34, 39] überein.

7.4.2 Kopplung von Kristallisation und Wärmeleitung

Wenn die Temperaturverteilung in den Proben unter Berücksichtigung der Kristallisation nach dem in Kap. 6.5 vorgestellten Verfahren mit der Randbedingung einer konstant abnehmenden äußeren Temperatur $T(R_Z, t)$ am Stahlmantel berechnet wird, erhält man Ergebnisse, wie sie beispielhaft in Abb. 7.33 für unverstärktes Polypropylen dargestellt sind. Für die Rechnung ist die in Tab. 7.6 angegebene δ -förmige Keimbildungsrate verwendet worden. Die in Abb. 7.28 dargestellten Ergebnisse unterscheiden sich in einem Punkt von den Berechnung, bei denen die Wärmeleitung und die Kristallisationswärme vernachlässigt worden sind. Das berechnete spezifische Volumen wird während der isobaren Abkühlung nicht im gleichen Maße kleiner wie das gemessene. Dies wird auf die Ausbildung eines Temperaturgradienten in der zylinderförmigen pvT-Probe während der Abkühlung zurückgeführt. Die Konsequenzen eines Temperaturgradienten in den Proben für die Messung des spezifischen Volumens werden in Zusammenhang mit der Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Kühlgeschwindigkeit noch diskutiert werden. Von der Verschiebung zu höheren spezifischen Volumina abgesehen wird das druck- und temperaturabhängige spezifische Volumen von unverstärktem Polypropylen bei Verwendung einer δ -förmige Keimbildungsrate sehr gut berechnet.

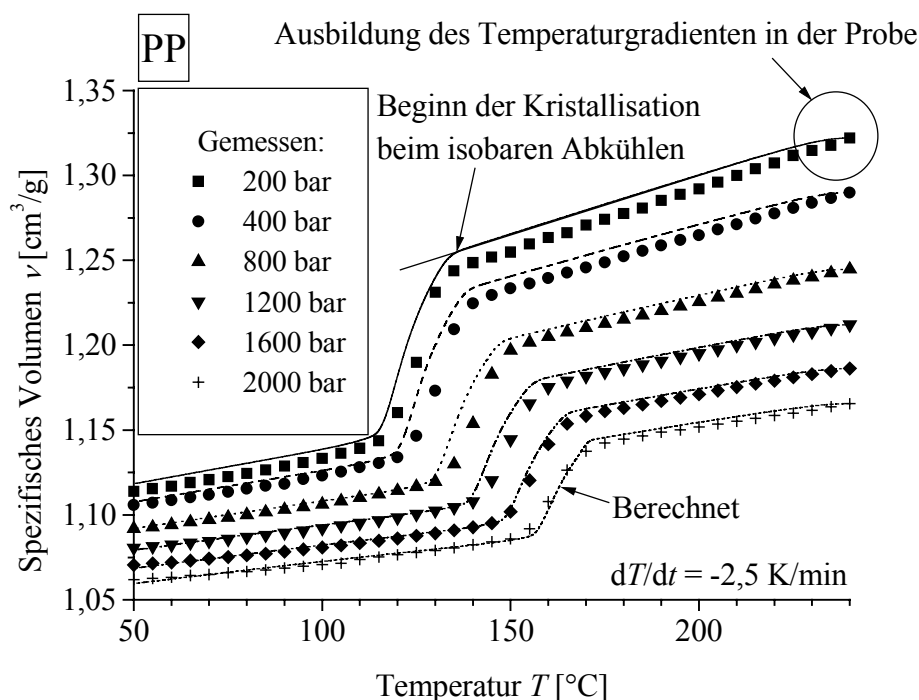


Abb. 7.33: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens von unverstärktem Polypropylen bei verschiedenen Drücken.

Wie in Abb. 7.34 am Beispiel des temperaturabhängigen spezifischen Volumens von Polypropylen bei einem Druck von 200 bar dargestellt wird, ist es bei kleinen zeitlichen Temperaturänderungen unerheblich für die Berechnung des spezifischen Volumens, ob eine Keimbildungsrate in Form einer Gauß- oder einer Deltafunktion verwendet wird. Der

Unterschied zwischen beiden Rechnungen besteht im zeitlichen Verlauf der Kristallisation beim isobaren Abkühlen und beträgt auf der Temperaturskala maximal 1 K.

Bei einer Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion existieren zu Beginn der Kristallisation mehr Keime pro Volumen. Daher setzt die Kristallisation beim Abkühlen von Polypropylen mit 2,5 K/min bei 200 bar schon bei etwa 135 °C ein und das spezifische Volumen ist bei 135 °C kleiner als bei Verwendung der gaußförmigen Keimbildungsrate. Wird letztere verwendet, steigt die Keimdichte bei noch kleineren Temperaturen, also bei etwa 122 °C, im Verlauf der Abkühlung so stark an, dass die Kristallisation schneller abläuft, als bei konstanter Keimdichte. Daher nimmt bei Verwendung einer Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion auch das spezifische Volumen gegen Ende der Kristallisation stärker ab.

Es kann nicht durch einen Vergleich mit gemessenen spezifischen Volumina entschieden werden, welcher Keimbildungsprozess in den pvT-Proben vorherrscht. Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Daten wegen der Ausbildung von Temperaturgradienten in der Probe sowie der im vorigen Abschnitt diskutierten Druckabhängigkeit der Parameter der Wachstumsgeschwindigkeit sind größer als die durch den Keimbildungsprozess induzierten Unterschiede.

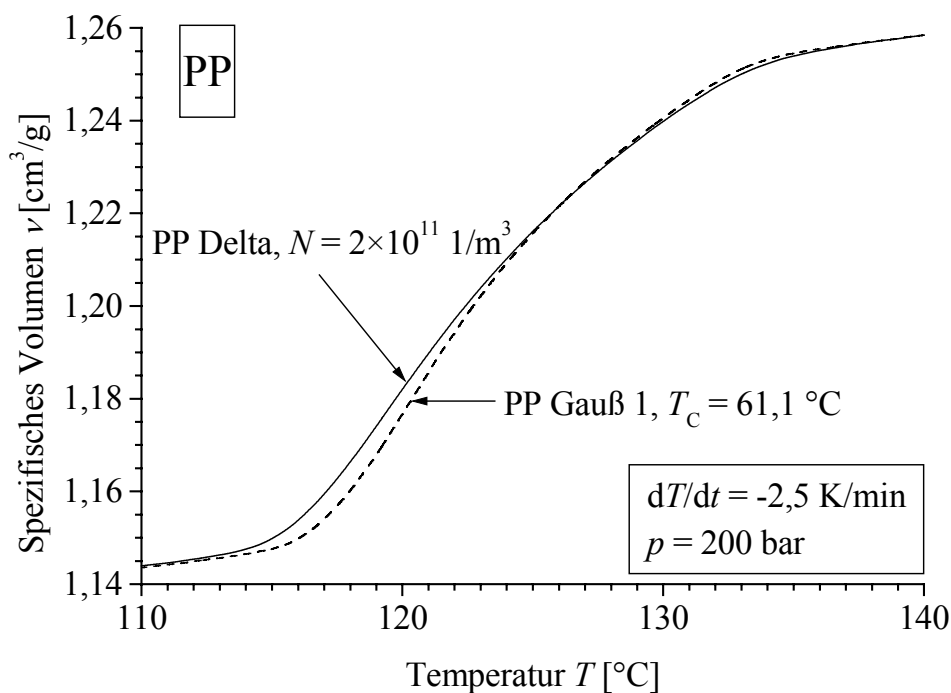


Abb. 7.34: Vergleich des mit Keimbildungsdichten in Form von Gauß- bzw. Deltafunktionen berechneten spezifischen Volumens von unverstärktem Polypropylen beim isobaren Abkühlen mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 2,5 K/min und bei 200 bar.

Wegen der geringen Unterschiede der in Abb. 7.34 gezeigten Ergebnisse kann zur Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit mit der nicht so zeitintensiven Programmversion mit Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion gerechnet werden. In Abb. 7.35 ist der Vergleich zwischen Messungen und Rechnungen bei drei Abkühlgeschwin-

digkeiten und einem Druck von 600 bar dargestellt. Qualitativ wird die Abhängigkeit der spezifischen Volumina von den Parametern Druck, Temperatur und Abkühlgeschwindigkeiten richtig erfasst. Die schlechte quantitative Übereinstimmung ist auf numerische Probleme bei Rechnungen mit Abkühlgeschwindigkeiten größer als 5 K/min zurückzuführen, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten.

Man erkennt in Abb. 7.35, dass sowohl das berechnete wie auch das gemessene spezifische Volumen bei gegebener Temperatur mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit im amorphen Bereich höhere Werte einnimmt. Mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit verschiebt sich der Beginn der Kristallisation zu kleineren Temperaturen und die Kristallisation erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich.

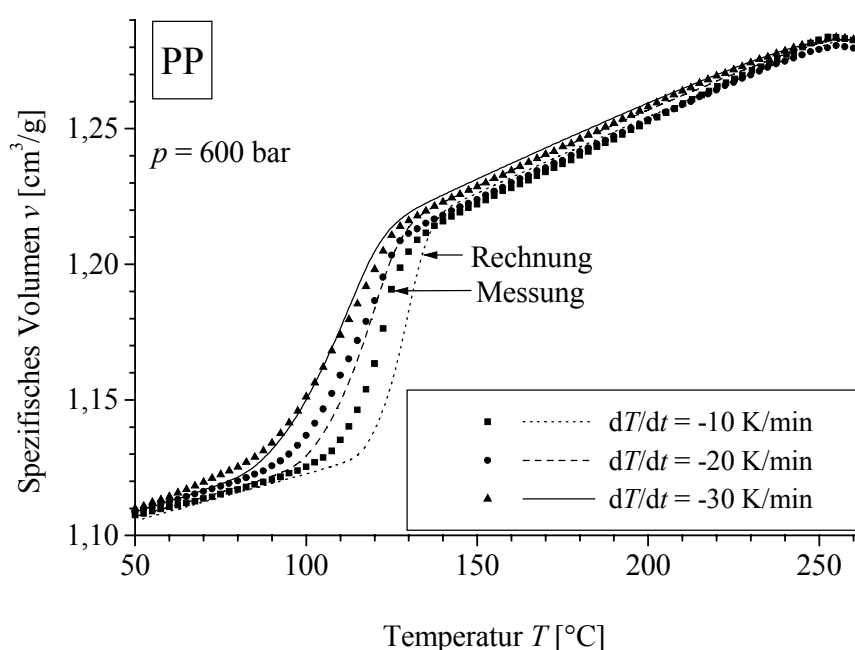


Abb. 7.35: Vergleich des gemessenen und des berechneten spezifischen Volumens von unverstärktem Polypropylen bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten.

Diese Beobachtungen werden im Folgenden anhand der in Abb. 7.36 dargestellten berechneten Ergebnisse diskutiert. Die Kristallisation beginnt in der zylindrischen pvT-Probe an der Mantelfläche, zuletzt kristallisiert das Polymer entlang der Zylinderachse. In Tab. 7.7 sind der Beginn und die Dauer der Bereiche der Kristallisation bei der Berechnung des abkühlgeschwindigkeitsabhängigen spezifischen Volumens von Polypropylen bei 600 bar tabelliert. Mit zunehmender äußerer Abkühlgeschwindigkeit beginnt die Kristallisation bei tieferen Temperaturen, erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich und ist schneller abgeschlossen. Also werden auch in der pvT-Anlage bei Abkühlgeschwindigkeiten, die verglichen mit den im Spritzgießprozess und in der Abkühlvorrichtung auftretenden zeitlichen Temperaturänderungen sehr klein sind, die gleichen Charakteristiken beobachtet wie bei der sehr schnellen Abkühlung. Der Kristallisationsbereich in Abb. 7.36 und der in Kap. 5.3

definierte Übergangsbereich zwischen amorphem und semikristallinen Bereich sind auf Grund der für die Beschreibung der Stoffwerte gewählten Gleichungen identisch.

Abkühlgeschwindigkeit	Beginn der Kristallisation		Dauer der Kristallisation	
dT/dt [K/min]	t_A [s]	T_A [°C]	Δt [s]	ΔT [K]
-10	660	150	234	39
-20	339	147	171	57
-30	230	145	143	72

Tab. 7.7: Beginn und Dauer der Bereiche der Kristallisation bei der Berechnung des abkühlgeschwindigkeitsabhängigen spezifischen Volumens von Polypropylen bei 600 bar.

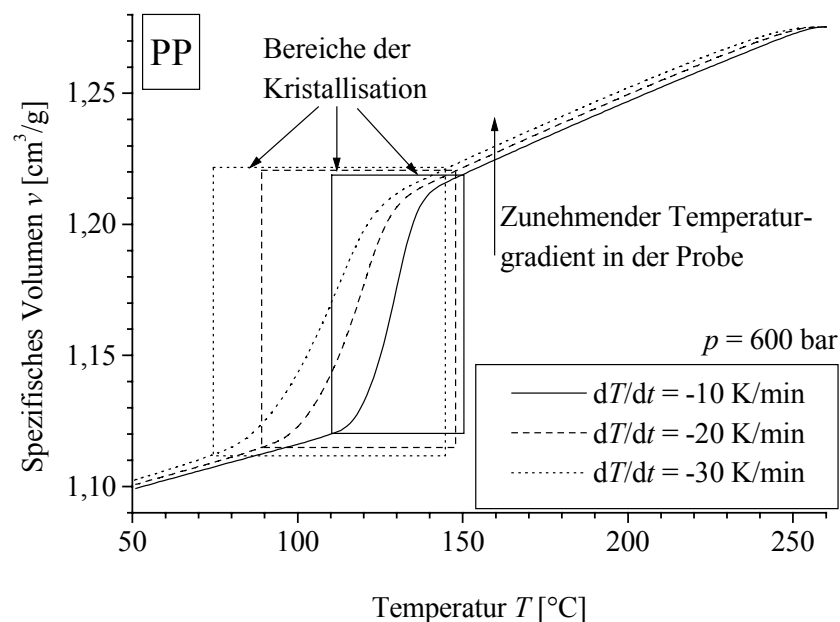


Abb. 7.36: Das berechnete spezifische Volumen und die Kristallisationsbereiche von unverstärktem Polypropylen bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten.

Zur Diskussion der Auswirkung eines Temperaturgradienten in der Probe wird der Bereich von 155 °C bis 180 °C aus Abb. 7.36 in Abb. 7.37 vergrößert dargestellt. Zusätzlich enthält Abb. 7.37 das mit den in Anhang B zusammengefassten Gleichungen und Parametern berechnete, abkühlgeschwindigkeitsunabhängige spezifische Volumen bei 600 °C. Bei 160 °C tritt für keine der gezeigten Abkühlgeschwindigkeiten Kristallisation auf. Das bei 160 °C und $dT/dt = -30$ K/min berechnete spezifische Volumen entspricht dem spezifischen Volumen, dass bei Annahme einer homogenen Proben temperatur bei 174 °C berechnet wird.

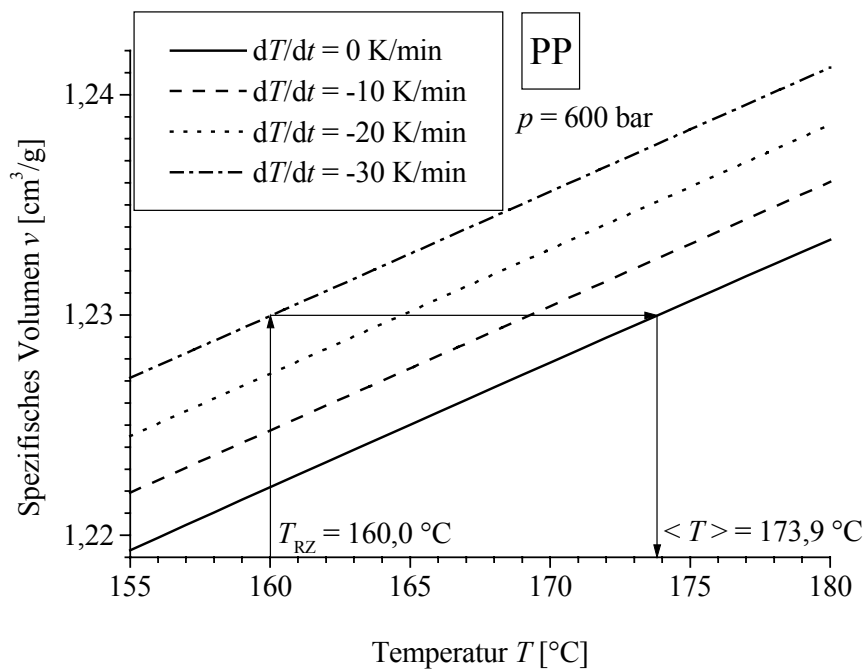


Abb. 7.37: Die Verschiebung des spezifischen Volumens von unverstärktem Polypropylen wegen sich ausbildender Temperaturgradienten in der Probe bei der Rechnung mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten.

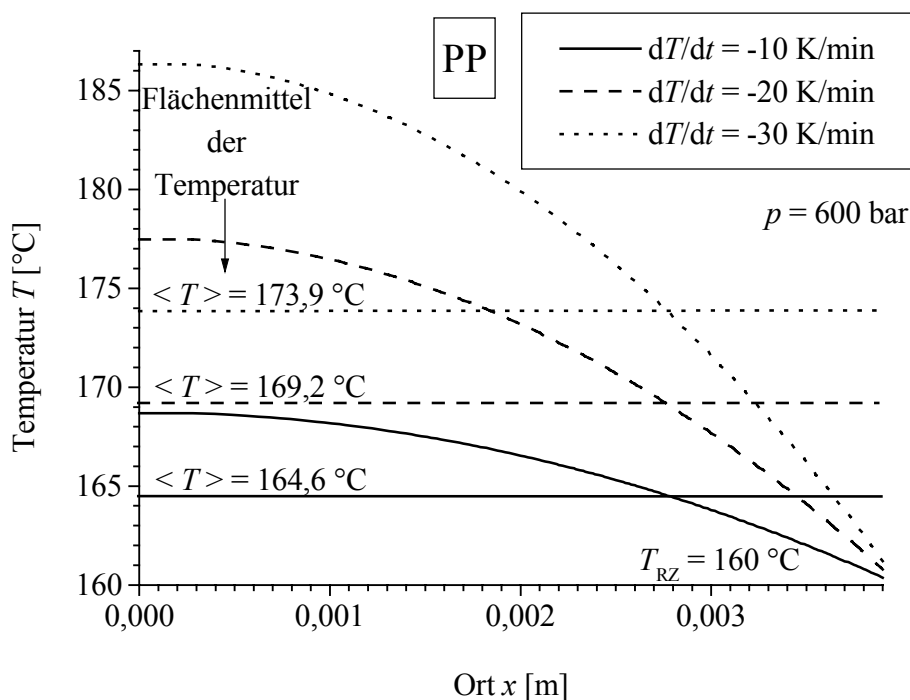


Abb. 7.38: Die Temperatur entlang des Radius in zylinderförmigen pvT-Proben bei der Rechnung mit verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten bei einer vorgegebenen Manteltemperatur von $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wenn während der Abkühlung in der pvT-Anlage die äußere Manteltemperatur des Stahlzylinders $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt, haben sich in der Probe die in Abb. 7.38 dargestellten

abkühlgeschwindigkeitsabhängigen Temperaturprofile entlang des Radius eingestellt. Die aus den radialen Temperaturprofilen berechenbare mittlere Temperatur einer Kreisfläche ist ebenfalls in Abb. 7.38 angegeben. Dies ist die Temperatur, die der in Abb. 7.37 konstruierten homogenen Probertemperatur entspricht. Die Verschiebung des spezifischen Volumens zu höheren Werten mit steigender Abkühlgeschwindigkeit bei fester Temperatur ist also eindeutig auf ein Wärmeleitungsproblem in der pvT-Probe zurückzuführen. Messungen bei Abkühlgeschwindigkeit, die größer als etwa 3 K/min sind, müssen daher entsprechend korrigiert werden.

8 Zusammenfassung

Die Kenntnis des Kristallisationsgrads in teilkristallinen Thermoplasten - in Abhängigkeit von der Zeit an jedem Ort in der Kavität eines Spritzgießwerkzeugs - ist die Grundlage, um seine Erstarrung, die Temperaturverteilung oder die Morphologie in dem zu produzierenden Bauteil berechnen zu können. Die polymerspezifischen Effekte bei der Erstarrung müssen bei der Bestimmung von Prozessparametern berücksichtigt werden. Zudem dienen sie zur Vorhersage der Bauteileigenschaften.

Die Zusammenhänge von Materialeigenschaften und Prozessparametern sind noch weitgehend unverstanden. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss von großen Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 200 K/s und von hohen Drücken bis zu 2000 bar auf die Kristallisation untersucht.

Für die Untersuchungen wurden die Polymere Polypropylen (PP) und Polybutylenterephthalat (PBT) ausgewählt. PP ist experimentell gut zugänglich und wurde in der Literatur häufig beschrieben. Es eignet sich daher als Modellsubstanz. PBT unterscheidet sich in den für die Kristallisation wichtigen Eigenschaften wie der Fusionsenthalpie vom PP und bildet keine Hochdruckphase aus. Wegen der technischen Relevanz sind zudem mit Glasfasern verstärkte Typen der beiden Polymere untersucht worden.

Die thermischen Stoffwerte Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit und spezifisches Volumen wurden mit kommerziellen Geräten beim Abkühlen aus der Schmelze nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht gemessen. Mit der Differenzialkalorimetrie (DSC) wurde die Wärmekapazität c_p als Funktion von Temperatur T , kristallinem Massenanteil M_c und Glasfasermassenanteil M_{GF} ermittelt. Eine Kolben-pvT-Anlage diente zur Bestimmung des spezifischen Volumens v und, mit einem modifiziertem Messzylinder, zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ als Funktion von Temperatur T , Druck p , kristallinem Massenanteil M_c und Glasfasermassenanteil M_{GF} .

Für die Untersuchung der Kristallisation bei großen Abkühlgeschwindigkeiten wurde eine Vorrichtung zur schnellen Abkühlung gebaut. Auf Grund der speziellen Konstruktion sind die Randbedingungen einerseits spritzgießnah und andererseits so genau definiert, dass ein Vergleich mit der numerischen Berechnung der eindimensionalen Wärmeleitung möglich ist. In der Vorrichtung wurden scheibenförmige Polymerproben mit Dicken von ca. 3 mm in den Randbereichen mit bis zu 200 K/s abgekühlt. Mit einem miniaturisierten Thermoelement konnte die Temperatur in den Proben während der Abkühlung an definierten Orten gemessen werden.

Nach der Abkühlung wurden mit Hilfe der Weitwinkelröntgenstreuung und der Polarisationsmikroskopie kleinste und größte Sphärolithdurchmesser in den Proben abgeschätzt. In Proben aus PBT wurden bis zu 250 μm dicke amorphe Randbereiche und eine einheitliche

Sphärolithgröße beobachtet. In Proben aus PP steigt die Sphärolithgröße von der Probenmitte zu den stärker unterkühlten Randbereichen hin an. Amorphe Randschichten konnten für PP nicht nachgewiesen werden. In allen Proben kristallisierten die Polymere in der α -Phase.

Zur Untersuchung der Kristallisation bei hohen Drücken bis zu 2000 bar wurden Experimente mit der pvT-Anlage nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht und bei Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 30 K/min durchgeführt. PP kristallisiert bei Drücken oberhalb von 400 bar zunehmend in der γ -Phase statt der bei Normalbedingungen thermodynamisch stabilen α -Phase. PBT kristallisiert bei allen Drücken bis zu 2000 bar nur in der α -Phase. Nach der Kristallisation wurden die Proben kalorimetrisch (DSC) untersucht. Unabhängig von dem Anteil der kristallinen Phasen wurde aus der Schmelzenthalpie der Kristallisationsgrad als Funktion des Drucks bestimmt. Dieses Vorgehen vereinfacht die Parametrisierung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Fusionsenthalpie. Die Konsistenz des Gleichungssystems zur Beschreibung der Stoffwerte bzw. der Kristallisationskinetik bleibt erhalten.

Um den Kristallisationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur zu berechnen, wurde die von Kolmogoroff [1] entwickelte Gleichung verwendet. In die Gleichung gehen die volumenbezogene Keimbildungsrate und die von Hoffman und Lauritzen [40, 50] beschriebene Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ein. Aus einer Anpassung an veröffentlichte Daten wurden stoffspezifische Parameter der Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt. Die Druckabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit wurde durch die Druckabhängigkeit der Glas- und der Gleichgewichtsschmelztemperatur erfasst. Die Parameter wurden mit Hilfe von Messungen des druckabhängigen spezifischen Volumens bestimmt.

Die Gleichung zur Beschreibung der volumenbezogenen Keimbildungsrate ist die einzige Gleichung, deren Parameter nicht vorab durch Experimente festgelegt werden konnten. Für den Spezialfall der thermisch aktivierten Keimbildung wurde eine Gaußfunktion für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate gewählt, für den Fall der athermischen Keimbildung eine Deltafunktion mit Schwerpunkt bei der Gleichgewichtsschmelztemperatur. Die Parameter der Gauß- sowie der Deltafunktion wurden bei der Temperaturberechnung so angepasst, dass alle experimentellen Ergebnisse möglichst exakt wiedergegeben wurden. Die anschließend aus den Berechnungsergebnissen ermittelte Sphärolithdichte liegt im Rahmen der experimentell bestimmten Werte.

Die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung mit der Kristallisationswärme als Quellterm wurde durch ein Finite-Differenzen-Schema gelöst. Dabei wurden Temperaturrendbedingungen gewählt. Der Wärmeübergang zwischen Polymer und Metall beruht nur auf Wärmeleitung, was durch den im Experiment beobachteten guten Kontakt zwischen Polymer und Metall sowie durch die Berechnungsergebnisse bestätigt wurde. Das aus der Diskretisierung resultierende tridiagonale Gleichungssystem wird mit dem Gaußschen Algorithmus gelöst.

Für die Rechnungen wurden insgesamt vier Programmversionen entwickelt: eine für die Vorrichtung zur schnellen Abkühlung (kartesische Koordinaten) sowie eine für die pvT-

Anlage (Zylinderkoordinaten), beide mit einer Keimbildungsrate in Form einer Gauß- bzw. einer Deltafunktion. Die Schwindung der Probe wurde in den Programmen berücksichtigt.

Für den Vergleich von berechneten und gemessenen Temperaturverläufen in den Abkühlproben müssen die Probendicke und die Lage des Thermoelements exakt bekannt sein. Die gemessenen Temperaturverläufe wurden sowohl bei PP als auch bei PBT sehr gut wiedergegeben, wenn für die Keimbildungsrate eine Gaußfunktion verwendet wurde. Bei Verwendung der Deltafunktion traten größere Abweichungen auf. Die Kristallisation von PP erfolgte in dem, bezogen auf den gesamten Abkühlprozess, kleinen Temperaturbereich der maximalen Wachstumsrate. Die Temperaturverläufe im randnahen Bereich wurden deutlich durch den Wärmefluss aus der Probenmitte beeinflusst. Die Ausdehnung der amorphen Randschicht in Proben aus PBT wurde durch die Rechnung genau vorhergesagt. Die berechneten Sphärolithdichten stimmten mit den experimentell bestimmten Werten und Daten anderer Gruppen sowohl für die mit Glasfasern verstärkten als auch für die unverstärkten Polymere überein.

Eine Variation der Fusionsenthalpie beeinflusste die berechneten Temperaturverläufe merklich, eine Variation des maximalen Kristallisationsgrads fast gar nicht. Wird der maximale Kristallisationsgrad verringert, nimmt sowohl die freiwerdende Wärme wie auch die Temperaturleitfähigkeit ab und beide Effekte heben sich weitgehend auf.

Eine Variation der thermischen Stoffwerte im Rahmen der Fehler bei ihrer experimentellen Bestimmung ergab gravierende Abweichungen der berechneten von den gemessenen Temperaturverläufen. Ebenso führten vereinfachte Ansätze zur Beschreibung der thermischen Stoffwerte wie z. B. eine Mittelwertbildung oder nur die Berücksichtigung der Abhängigkeit von der Temperatur zu deutlichen Abweichungen der berechneten von den gemessenen Temperaturverläufen. Einzig die strukturabhängige Beschreibung erlaubte eine exakte Berechnung der Temperaturverläufe in Proben mit und ohne Glasfasern.

Der Vergleich von berechneten und mit der pvT-Anlage gemessenen spezifischen Volumina bei Drücken bis zu 2000 bar ergab eine gute Übereinstimmung für alle Materialien. Bei Abkühlgeschwindigkeiten oberhalb von 3 K/min bilden sich in den pvT-Proben Temperaturgradienten aus. Diese führen zu einer Erhöhung der mittleren Probentemperatur gegenüber der von außen vorgegeben Temperatur und damit zu einer Abhängigkeit des gemessenen spezifischen Volumens und des Bereichs der Kristallisation von der Abkühlgeschwindigkeit. Diese Effekte wurden durch die Rechnung qualitativ richtig vorhergesagt.

Die hier dargestellten Methoden stellen einen Beitrag zum Verständnis der Kristallisation im Spritzgießprozess dar und tragen zur Verbesserung der Simulation des Spritzgießprozesses von glasfaserverstärkten, teilkristallinen Thermoplasten bei. Die in dieser Arbeit entwickelten Gleichungen wurden im Rahmen eines BMBF-Projekts (Nr. 03N5018) in die kommerzielle Spritzgießsimulationssoftware CADMOULD der Firma Simcon implementiert. Sie führten zusammen mit weiterentwickelten mechanischen Stoffwerten zu einer deutlichen Verbesserung bei der Vorhersage von Schwindung und Verzug.

Literaturverzeichnis

- [1] A. N. Kolmogoroff
On the Statistical Theory of the Crystallization of Metals
Isvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Math. 1 (1937), 355-359 (russisch)
- [2] M. Avrami
Kinetics of Phase Change I. General Theory
J. Chem. Phys. 7 (1939), 1103-1112;
Kinetics of Phase Change II. Transformation-Time for Random Distribution of Nuclei,
J. Chem. Phys. 8 (1940), 212-224;
Kinetics of Phase Change III. Granulations, Phase Change, and Microstructure
J. Chem. Phys. 9 (1941), 177-184
- [3] U. R. Evans
The Laws of Expanding Circles and Spheres in Relation to the Lateral Growth of Surface Films and the Grain Size of Metals
Trans. Faraday Soc. 41 (1945), 365-371
- [4] K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano
Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers I. Relationship between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions
J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972), 1077-1091
- [5] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano
Some Aspects of Non-Isothermal Crystallization of Polymers II. Consideration of the Isokinetic Condition
J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973), 1031-1041
- [6] T. Ozawa
Kinetics of Non-Isothermal Crystallization
Polymer 12 (1971), 150-158
- [7] A. Y. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and S. A. Bolgov
General Treatment of Polymer Crystallization Kinetics - Part 1. A New Macrokinetic Equation and its Experimental Verification
Polym. Eng. Sci. 24 (1984), 1396-1401
- [8] A. Y. Malkin, V. P. Beghishev, I. A. Keapin, and Z. S. Andrianova
General Treatment of Polymer Crystallization Kinetics - Part 2. The Kinetics of Non-Isothermal Crystallization
Polym. Eng. Sci. 24 (1984), 1402-1408
- [9] M. C. Tobin
Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement I. Homogeneous Nucleation
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 12 (1974), 399-406

- [10] M. C. Tobin
Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement II. Heterogeneous Nucleation
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 14 (1976), 2253-2257
- [11] W. Dietz
Sphärolithwachstum in Polymeren
Colloid Polym. Sci. 259 (1981), 413-429
- [12] G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, and S. Liedauer
Crystallization Processes in Quiescent and Moving Melts under Heat Transfer Conditions
Prog. Polym. Sci., Vol. 15 (1990), 629-714
- [13] G. Eder and H. Janeschitz-Kriegl
Structure Development during Processing 4: Crystallization, Materials Science and Technology, Vol. 18: Processing of Polymers, Ch. 5: Crystallization
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1997)
- [14] H. Zuidema
Flow Induced Crystallization of Polymers - Application to Injection Molding
Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven (2000)
- [15] W. Schneider, A. Köppl, and J. Berger
Non-Isothermal Crystallization of Polymers
Int. Polym. Proc. II (1988), 151-154
- [16] J. Berger
Kristallisation von Kunststoffen unter dem Einfluss von Wärmeleitung und Kristallisationskinetik
Dissertation, Technische Universität Wien (1988)
- [17] A. I. Isayev and B. F. Catignagni
Crystallization and Microstructure in Quenched Slabs of Various Molecular Weight Polypropylenes
Polym. Eng. Sci. 37 (1997), 1526-1539
- [18] J. Karger-Kocsis
Polypropylene - Structure, Blends and Composites, Vol. 1: Structure and Morphology
Chapman & Hall, London (1995)
- [19] N. N.
CAMPUS 4.1
www.CAMPUSplastics.com, CWFG mbh, Frankfurt am Main (1998)
- [20] J. Rohrmann
Unveröffentlichte Informationen
Targor GmbH, Frankfurt am Main (2000)
- [21] Z. Ding and J. E. Spruiell
An Experimental Method for Studying Non-Isothermal Crystallization of Polymers at Very High Cooling Rates
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 34 (1996), 2783-2804

- [22] Z. Ding and J. E. Spruiell
Interpretation of the Non-Isothermal Crystallization of Polypropylene Using a Power Law Nucleation Rate Function
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 35 (1997), 1077-1093
- [23] H. Zuidema, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer
Influence of Cooling Rate on pvT-Data of Semi-Crystalline Polymers
Submitted to J. Appl. Polym. Sci. (2000)
- [24] V. Brucato, V. La Carrubba, S. Piccarolo, G. Titomanlio
Polymer Solidification under Pressure and High Cooling Rates
Intern. Polym. Proc. XV(1) (2000), 103-110
- [25] J. Amberg
Unveröffentlichte Informationen
Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt (1999)
- [26] N. N.
Produktbeschreibung
Brandenburger Isoliertechnik GmbH & Co., Landau/Pfalz (1992)
- [27] G. Natta and P. Corradini
Structure and Properties of Isotactic Polypropylene
Nuovo Cimento, Suppl. 15 (1960), 40-51
- [28] U. Alter und R. Bonart
Röntgenuntersuchungen zur Kristallstruktur von Polybutylenterephthalat (PBT)
Colloid Polym. Sci. 254 (1976), 348-357
- [29] M. Moneke, T. Wroblewski, M. Cremer, and I. Alig
Spatially Resolved Measurements of the Crystallinity in Injection Moulded Polypropylene Plates
HASYLAB Jahresbericht (1998), 927-928
- [30] E. R. Wölfel
Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse
3. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1987)
- [31] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau
Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode - Eine Einführung
5. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1994)
- [32] G. Eder
Macromolecular Design of Polymeric Materials, Ch. 43: Fundamentals of Structure Formation in Crystallizing Polymers
Marcel Dekker Inc., New York (1997), 761-782
- [33] L. Mandelkern
Crystallization of Polymers
McGraw-Hill, New York (1964)
- [34] M. A. L. Manchado, J. Biagiotti, L. Torre, and J. M. Kenny
Effects of Reinforcing Fibers on the Crystallization of Polypropylene
Polym. Eng. Sci. 40(10) (2000), 2194-2204

- [35] H. Harel and G. Maron
On Crystalline Interfaces in Composite Materials
Acta Polym. 49 (1998), 583-587
- [36] B. J. Chisholm and J. G. Zimmer
Isothermal Crystallization Kinetics of Commercially Important Polyalkylene Terephthalates
J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000), 1296-1307
- [37] B. Lotz
 α and β Phase of Isotactic Polypropylene: a Case of Growth Kinetics "Phase Reentrancy" in Polymer Crystallization
Polymer 39 (1998), 4561-4567
- [38] G. Eder
Mathematical Modelling of Crystallization Processes as Occurring in Polymer Processing
Nonlinear Analysis, Theory, Methods and Applications 30(6) (1997), 3807-3815
- [39] Y. C. Kim, C. Y. Kim, and S. C. Kim
Crystallization Characteristics of Isotactic Polypropylene With and Without Nucleating Agents
Polym. Eng. Sci. 31(14) (1991), 1009-1014
- [40] J. D. Hoffman
Theoretical Aspects of Polymer Crystallization with Chain Folds: Bulk Polymers
SPE Transactions, October (1964), 315-362
- [41] A. Gandica and J. H. Magill
A Universal Relationship for the Crystallization Kinetics of Polymeric Materials
Polymer 13 (1972), 595-596
- [42] D. W. van Krevelen
Crystallinity of Polymers and the Means to Influence the Crystallization Process
Chimia 32(8) (1978), 279-294
- [43] G. Strobl
The Physics of Polymers
2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1997)
- [44] H. Janeschitz-Kriegl, R. Wimberger-Friedl, G. Krobath und S. Liedauer
Über die Ausbildung von Schichtstrukturen in Kunststoff-Formteilen
Kautschuk Gummi Kunststoffe 40(4) (1987), 301-307
- [45] J. C. Michel
A Quantitative Description of the Effects of the Molecular Weight and Atactic Level on the Spherulite Growth Rate of Ziegler-Natta Isotactic Polypropylene
ANTEC (1998), 1499-1503
- [46] J. Runt, D. M. Miley, X. Zhang, K. P. Gallagher, K. McFeaters, J. Fishburn
Crystallization of Poly(butylene terephthalat) and Its Blends with Polyarylate
Macromolecules 25 (1992), 1929-1934

- [47] R. Becker and W. Döring
Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen
Ann. Physik 24 (1935), 719-752
- [48] D. Turnbull and J. C. Fisher
Rate of Nucleation in Condensed Systems
J. Chem. Phys. 17 (1949), 71-73
- [49] J. D. Hoffman and J. J. Weeks
X-Ray Study of Isothermal Thickening of Lamellae in Bulk Polyethylene at the Crystallization Temperature
J. Chem. Phys. 42 (1965), 4301-4302
- [50] J. D. Hoffman, G. T. Davis and J. J. Lauritzen
Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 3: Crystalline and Noncrystalline Solids, Ch. 7
Edited by N. B. Hannay, Plenum Press, New York (1976)
- [51] F. van Antwerpen and D. W. van Krevelen
Light Scattering Method for Investigation of the Kinetics of Crystallization of Spherulites
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 10 (1972), 2409-2421
- [52] M. Moneke, S. Neff, J. Amberg, M. Bastian, I. Alig
New Solidification Models for the Simulation of the Injection Molding Process
Materials Week 2000 Proceedings, www.materialsweek.org (2000)
- [53] J. He and P. Zoller
Crystallization of Polypropylene, Nylon-66 and Poly(ethylene terephthalate) at Pressures to 200 MPa: Kinetics and Characterization of Products
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 32 (1994), 1049-1067
- [54] J. He and P. Zoller
A Dilatometric Study of the Crystallization Kinetics of Polypropylene at Pressures to 200 MPa
ANTEC (1991), 1723-1726
- [55] P. J. Phillips and R. A. Campbell
The Crystallization Behavior of Polypropylene at Elevated Pressures
ANTEC (1991), 896-899
- [56] K. Mezghani and P. J. Phillips
Solidification and Melting of Isotactic Polypropylene at Elevated Pressure
ANTEC (1995), 1492-1496
- [57] H. Ito, Y. Tsutsumi, K. Minagawa, J. Takimoto, and K. Koyama
Simulations of Polymer Crystallization under High Pressure
Colloid Polym. Sci. 273 (1995), 811-815
- [58] P. Zoller and Y. Fakhreddine
Pressure-Volume-Temperature Studies of Semi-Crystalline Polymers
Thermochim. Acta 238 (1994), 397-415
- [59] J. Osugi and H. Hara
High-Pressure Melting in Polyethylene
Rev. Phys. Chem. Japan 36 (1966), 28-34

- [60] B. Möglinger
Einfluss der Verarbeitung auf Morphologie und Deformationsverhalten von Polybutylenterephthalat (PBT)
Dissertation, Universität Stuttgart (1993)
- [61] N. N.
Technische Informationen TI 1185: Pigmentruße für Kunststoffe
Degussa-Hüls AG, Hanau (1997)
Technische Informationen TI 1229: Wärmeleitfähigkeit und IR-optische Eigenschaften von Pigmentrußen
Degussa-Hüls AG, Hanau (2000)
- [62] W. Wagner
Wärmeübertragung
4. überarbeitete Auflage, Vogel Buchverlag, Würzburg (1993)
- [63] U. Gaur and B. Wunderlich
Heat Capacity and other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules. IV. Polypropylene
J. Phys. Chem. Ref. Data 10 (1981), 1051-1064
- [64] S. Z. D. Cheng, R. Pan, and B. Wunderlich
Thermal Analysis of Poly(butylene terephthalat) for Heat Capacity, Rigid-Amorphous Content, and Transition Behavior
Makromol. Chem. 189 (1988), 2443-2458
- [65] M. Mucha, J. Marszalek, and A. Fidrych
Crystallization of Isotactic Polypropylene Containing Carbon Black as a Filler
Polymer 41 (2000), 4137-4142
- [66] K. H. Hsieh and Y. Z. Wang
Heat Capacity of Polypropylene Composite at High Pressure and Temperature
Polym. Eng. Sci. 30(8) (1990), 476-479
- [67] T. Wiegmann und F. Oehmke
Dichte, Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität automatisiert messen
Kunststoffe 80 (1990), 1255-1259
- [68] F. Wang, S. Saeki, and T. Yamaguchi
Investigation of Melting Phenomenon and Thermodynamic Behavior in Crystalline Polymers
Polymer 39 (1998), 2235-2239
- [69] G. Schenkel
Zur Entwicklung und praktischen Anwendung der thermischen Zustandsgleichung für Kunststoffe
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1979)
- [70] C. A. Hieber
Modelling the PVT Behavior of Isotactic Polypropylene
Intern. Polym. Proc. XII(3) (1997), 249-256

- [71] Y. A. Fakhreddine and P. Zoller
The Equation of State of Solid and Molten Poly(butylene terephthalat) to 300 °C and 200 MPa
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 29 (1991), 1141-1146
- [72] G. de Carvalho, E. Frollini, and W. N. dos Santos
Thermal Conductivity of Polymers by Hot-Wire Method
J. Appl. Polym. Sci. 62 (1996), 2281-2285
- [73] W. Knappe und P. Martinez-Freire
Messung und Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Glasfaser/Kunststoff
Kunststoffe 55 (1965), 776-779
- [74] W. Knappe, H.-J. Ott und G. Wagner
Berechnung und Messung der Wärmeleitfähigkeit von glasfaserverstärkten Kunststoffen
Kunststoffe 68 (1978), 426-429
- [75] T. Wiegmann
Unveröffentlichte Messdaten
Gebrüder Haake GmbH (früher SWO Polymertechnik GmbH), Karlsruhe (1999)
- [76] P. Niggemeier
Unveröffentlichte Messdaten
Institut für Kunststoffverarbeitung, RWTH Aachen (1999)
- [77] W. Knappe
Wärmeleitung in Polymeren
Adv. Polym. Sci. 7 (1971), 477-535
- [78] V. P. Privalko and V. V. Novikov
Model Treatments of the Heat Conductivity of Heterogeneous Polymers
Adv. Polym. Sci. 119 (1995), 31-77
- [79] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger
Conduction of Heat in Solids
2nd ed., Oxford University Press, Oxford (1959)
- [80] W. Törnig und P. Spellucci
Numerische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Band I: Numerische Methoden der Algebra, Band II: Numerische Methoden der Analysis
2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1988)
- [81] M. Moneke, J. Amberg, M. Bastian, I. Alig
New Solidification Models for the Simulation of the Injection Molding Process
ANTEC (2001), wird veröffentlicht
- [82] J. D. Hoffman and J. J. Weeks
Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene
J. Research NBS - A. Physics and Chemistry 66A(1) (1962), 13-28
- [83] G. Pompe, L. Häußler, and W. Winter
Investigations of the Equilibrium Melting Temperature in PBT and PC/PBT Blends
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 34 (1996), 211-219

- [84] H. S. Bu, S. Z. D. Cheng, and B. Wunderlich
Addendum to the Thermal Properties of Polypropylene
Makromol. Chem., Rapid Commun. 9 (1988), 75-77
- [85] N. N.
Abschlußbericht des Deutschen Kunststoff-Instituts zum Unterauftrag der Firma Bosch
BMBF-Projekt 03N5018 (1998)
- [86] J. Troitzsch
Brandverhalten der Kunststoffe
Carl Hanser Verlag, München, Wien (1982)
- [87] T. H. Pflamm-Jonas
Auslegung und Dimensionierung von kurzfaserverstärkten Spritzgussbauteilen
Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2001)
- [88] N. N.
Produktkatalog
Hasco Normalien GmbH & Co., Lüdenscheid (1995)
- [89] A. Turner-Jones and A. J. Cobbold
The β Crystalline Form of Isotactic Polypropylene
J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Letters 6 (1968), 539-546
- [90] H. D. Keith, F. J. Padden Jr, N. M. Walker, and H. W. Wyckoff
Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene
J. Appl. Phys. 30 (1959), 1485-1488
- [91] A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, and D. R. Beckett
Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene
Makromol. Chem. 75 (1964), 134-158
- [92] D. R. Morrow and B. A. Newman
Crystallization of Low-Molecular-Weight Polypropylene Fractions
J. Appl. Phys. 39 (1968), 4944-4950
- [93] J. A. Sauer and K. D. Pae
Structure and Behavior of Pressure-Crystallized Polypropylene
J. Appl. Phys. 39 (1968), 4959-4968
- [94] E. J. Addink and J. Beintema
Polymorphism of Crystalline Polypropylene
Polymer 2 (1961), 185-193
- [95] R. J. Samuels and R. Y. Yee
Characterization of the Structure and Organization of β -Form Crystals in Type III and Type IV Isotactic Polypropylene Spherulites
J. Polym. Sci.: Part A-2 10 (1972), 385-432
- [96] M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka, and K. Yoda
Structures of Two Crystalline Forms of Poly(butylene terephthalat) and Reversible Transition between Them by Mechanical Deformation
Macromolecules 9 (1976), 266-273

Anhang A: Materialeigenschaften

In den Ausdrücken für z. B. die Kristallwachstumsgeschwindigkeit oder bei der Berechnung des Kristallisationsgrads werden verschiedene thermodynamische Daten und Konstanten benötigt. Diese sind in Tab. A.1 zusammengefasst und entstammen der Literatur oder eigenen Messungen (kursiv).

Die Gleichgewichtsschmelztemperatur von isotaktischem Polypropylen wurde mit dem DSC nach der Methode von Hoffman und Weeks [82] bestimmt und mit in der Literatur zitierten Werten [63] verglichen. Der maximale Massenanteil kristallinen Materials ist der Quotient aus der mit dem DSC gemessenen Schmelzenthalpie von mehrere Tage unter Normaldruck bei 120 °C kristallisierten Material und der Fusionsenthalpie für die α -Phase. Der Massenanteil der Glasfasern und des Rußes wurden mit der Thermogravimetrie über die thermische Zersetzung beim Erwärmen mit 10 K/min bis 700 °C in Stickstoffatmosphäre bestimmt.

Eigenschaften	PP	PBT
Glastemperatur T_g^0 [°C]	-3 [63]	42 [46] 69 [71], 38(4)
Druckabhängigkeit α der Glastemperatur T_g^p [K/MPa]	0,3 [57]	0,1 [71]
Gleichgewichtsschmelztemperatur für die α -Phase T_m^0 [°C]	187,6 [63], 186(7)	228 [83] 245 [64]
Druckabhängigkeit α der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^p [K/MPa]	0,2899 [53] 0,3 [57]	-
Fusionsenthalpie für die α -Phase ΔH_f [J/g]	207 [84]	145 [64]
Fusionsenthalpie für die γ -Phase ΔH_f [J/g]	144,8 [56]	-
Schmelzenthalpie getemperten Materials H [J/g]	89 [85]	55 [85]
Maximaler Massenanteil kristallinen Materials M_∞	0,47(1)	0,33(2)
Massenanteil der Glasfasern im verstärkten Material M_{GF}	0,289(4)	0,304(4)
Massenanteil des Rußes	0,021(4)	-
Bei den Rechnungen benutzter Massenanteil der Glasfasern (bei PP inklusive des Rußanteils)	0,310	0,304
Zersetzungstemperatur [°C]	320-400 [86]	>300 [86]

Tab. A.1: *Thermodynamische Daten der Polymere und weitere Konstanten.*

Im Berechnungsprogramm werden für die Stempelmateriale Kupfer und Stahl sowie für den Inhaltsstoff Glasfasern thermische Stoffwerte benötigt, die in Tab. A.2 zusammengefasst sind. Das Material Hostacom G3N01 enthält zudem 2,1 % Ruß, für den die Wärmekapazität nicht

bekannt ist. Die thermischen Stoffwerte des Rußes wie auch die Werte für verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs sind ebenfalls in Tab. A.2 aufgelistet.

Die Grenzen für die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit von Ruß in Polymeren werden durch die Werte für Graphit und für eine lose Rußschüttung gegeben, bei der die Poren zwischen den Rußpartikeln wesentlich die Wärmeleitfähigkeit bestimmen. Die Wärmeleitfähigkeit in den Rußpartikeln sollte vergleichbar zu der in Kohlenstaub und Steinkohle sein, da diese ebenfalls eine innere Struktur aufweisen und nicht hochgeordnet wie Graphit sind. Die Wärmekapazität hängt wesentlich von den Freiheitsgraden der Moleküle ab und wird daher für Ruß ähnliche Werte annehmen wie für Graphit, Steinkohle und Kohlenstaub, so dass der Mittelwert dieser Wärmekapazitäten für Ruß verwendet werden kann. Der Mittelwert beträgt $c_p = 1,1(3) \text{ J/(g K)}$ und ist damit im Rahmen des Fehlers mit der Wärmekapazität der Glasfasern vergleichbar. Damit entsprechen die einzelnen thermischen Stoffwerte von Ruß in erster Näherung denen der Glasfasern, so dass bei der Modellierung der Stoffwerte die Beiträge dieser beiden Inhaltsstoffe zusammengefasst werden können. Für Hostacom G3N01 wird daher ein Glasfasergehalt von 32,0 % angenommen.

Für Glasfasern in Granulatkörnern geht Pflamm-Jonas [87] auf Grund seiner Untersuchungen davon aus, dass diese eine durchschnittliche Länge von 200 μm und einen durchschnittlichen Durchmesser von 20 μm haben.

Material		T [°C]	c_p [J/(g K)]	λ [W/(m K)]	ρ [kg/m ³]	ν [cm ³ /g]
Baustahl [88]		~20	0,450	50	7850	0,1274
Kupfer [62]		20	0,419	372	8300	0,1205
E-Glas: Vetrotex [20]		~20	0,795	1,035	2540	0,3937
Ruß	Rußschüttung	~20	-	0,04 [61]	1890 [20]	0,5291
	Graphit	20	0,610 [62]	4 bis 1500 [61]	2266 [61]	0,4413
	Kohlenstaub [62]	30	1,300	0,12	730	1,370
	Steinkohle [62]	20	1,260	0,26	1200	0,8333

Tab. A.2: *Thermische Stoffdaten für die Stempelmateriale Kupfer und Stahl sowie die Inhaltsstoffe Glasfasern und Ruß (Die Wärmeleitfähigkeit von Graphit ist senkrecht zu den Kohlenstoffschichten um ca. einen Faktor 400 kleiner als parallel zu den Schichten).*

In Tab. A.3 und Tab. A.4 sind die Daten der bekannten kristallinen Phasen von Polypropylen und Polybutylenterephthalat sowie ihr thermodynamisches Verhalten und die Bedingungen für die Entstehung der Phasen aufgeführt.

Eigenschaften	Kristalline Phase			
	α	β	γ	smektisch
Thermodynamisches Verhalten	unter Normalbedingungen stabil	metastabil, entsteht bei Kristallisation in Temperaturgradienten [18]	metastabil, entsteht bei hohen Drücken und kleinen Unterkühlungen [18]	metastabil
Gitter	monoklin [27]	hexagonal [27, 89, 90, 91]	triklin [27, 91, 92, 93]	parakristallin, conformationally disordered crystal
Elementarzelle	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,33^\circ$ $a = 0,665 \text{ nm}$ $b = 2,096 \text{ nm}$ $c = 0,650 \text{ nm}$ [27]	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = 1,908 \text{ nm}$ $c = 0,649 \text{ nm}$ [94]	$\alpha = 89^\circ$ $\beta = 99,6^\circ$ $\gamma = 99^\circ$ $a = 0,654 \text{ nm}$ $b = 2,14 \text{ nm}$ $c = 0,650 \text{ nm}$ [92]	Parameter zwischen denen der α -Phase und der β -Phase
Dichte [g/cm^3]	0,936 [27]	0,921 [95]	0,954 [92]	-

Tab. A.3: Kristallographische Daten von isotaktischem Polypropylen.

Eigenschaften	Kristalline Phase	
	α	β
Thermodynamisches Verhalten	unter Normalbedingungen stabil	metastabil, entsteht durch Verstrecken der α -Kristalle [96]
Gitter	triklin [28]	triklin [96]
Elementarzelle	$\alpha = 100,5^\circ$ $\beta = 117,0^\circ$ $\gamma = 110,8^\circ$ $a = 0,483 \text{ nm}$ $b = 0,605 \text{ nm}$ $c = 1,145 \text{ nm}$ [28]	$\alpha = 101,7^\circ$ $\beta = 121,8^\circ$ $\gamma = 99,9^\circ$ $a = 0,495 \text{ nm}$ $b = 0,567 \text{ nm}$ $c = 1,295 \text{ nm}$ [96]
Dichte [g/cm^3]	1,404 [28]	1,283 [96]

Tab. A.4: Kristallographische Daten von Polybutylenterephthalat.

Anhang B: Gleichungen und Parameter der Anpassung

Wärmekapazität

Die Wärmekapazität wird durch die im Folgenden aufgeführten Gleichungen mit den in Tab. A.1, Tab. A.2 und Tab. B.1 angegebenen Parametern beschrieben.

$$\text{Gl. (5.4)} \quad c_p(T, M_{GF}, M_c) = M_{GF} \cdot c_{p,GF} + (1 - M_{GF}) \cdot c_{p,semi}(T, M_c).$$

$$\text{Gl. (5.3)} \quad c_{p,semi}(T, M_c) = M_c \cdot c_{p,cryst}(T) + (1 - M_c) \cdot c_{p,amorph}(T).$$

$$\text{Gl. (5.2)} \quad c_{p,amorph}(T) = c_{pa1} + c_{pa2} \cdot T$$

$$c_{p,cryst}(T) = c_{pc1} + c_{pc2} \cdot T$$

Parameter		PP	PBT
amorph	c_{pa1} [J/(g K)]	2,130(5)	1,624(3)
	c_{pa2} [J/(g K ²)]	$3,270(3) \cdot 10^{-3}$	$1,65(1) \cdot 10^{-3}$
kristallin	c_{pc1} [J/(g K)]	0,966(4)	1,119(4) [64]
	c_{pc2} [J/(g K ²)]	$1,354(4) \cdot 10^{-2}$	$4,06(4) \cdot 10^{-3}$ [64]

Tab. B.1: Parameter der Anpassung der Gl. (5.2) und Gl. (5.3) an die Messdaten von Polypropylen und Polybutylenterephthalat, vgl. Kap. 5.2. Die Parameter für die Wärmekapazität der Kristalle von PBT wurden der Literatur entnommen. Der kristalline Massenanteil wurde aus der gemessenen Kristallisationswärme bestimmt.

Spezifisches Volumen

Das spezifische Volumen wird durch die im Folgenden aufgeführten Gleichungen mit den in Tab. A.1, Tab. A.2 und Tab. B.2 angegebenen Parametern beschrieben.

$$\text{Gl. (5.14)} \quad v(T, p) = M_{GF} \cdot v_{GF} + (1 - M_{GF}) \cdot v_s(T, p)$$

$$v_s(T, p) = M_c(T, p) \cdot v_{cryst}(T, p) + (1 - M_c(T, p)) \cdot v_{amorph}(T, p)$$

$$\text{Gl. (5.5)} \quad v_{cryst / amorph}(T, p) = v_0(T) \cdot \left(1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right), \quad C = 0,0894.$$

$$\text{Gl. (5.6)} \quad v_{a0}(T) = v_{a1} + v_{a2} \cdot T.$$

$$\text{Gl. (5.7)} \quad B(T) = v_{a3} \cdot \exp(-v_{a4} \cdot T).$$

$$\text{Gl. (5.12)} \quad v_{c0}(T) = v_{c1} + v_{c2} \cdot T + v_{c3} \cdot T^2.$$

$$B(T) = v_{c4} \cdot \exp(-v_{c5} \cdot T).$$

Parameter		PP	PBT
amorph	$v_{a1} [\text{cm}^3/\text{g}]$	1,1605(4)	0,7670(5)
	$v_{a2} [\text{cm}^3/(\text{g K})]$	$8,26(4) \cdot 10^{-4}$	$5,92(6) \cdot 10^{-4}$
	$v_{a3} [\text{bar}]$	1360(70)	2490(80)
	$v_{a4} [1/\text{K}]$	$4,01(7) \cdot 10^{-3}$	$3,90(9) \cdot 10^{-3}$
kristallin	$v_{c1} [\text{cm}^3/\text{g}]$	1,0343(6)	0,7365(8)
	$v_{c2} [\text{cm}^3/(\text{g K})]$	0	$-6,9(2) \cdot 10^{-4}$
	$v_{c3} [\text{cm}^3/(\text{g K}^2)]$	0	$3,9(4) \cdot 10^{-6}$
	$v_{c4} [\text{bar}]$	8900(460)	6900(500)
	$v_{c5} [1/\text{K}]$	0	$9,5(2) \cdot 10^{-3}$

Tab. B.2: Parameter der Anpassung der Gl. (5.5) an Messdaten für amorphes und kristallines Polypropylen und Polybutylenterephthalat, vgl. Kap. 5.3.

Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wird durch die im Folgenden aufgeführten Gleichungen mit den in Tab. A.1, Tab. A.2 und Tab. B.3 angegebenen Parametern beschrieben.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{V_{GF}}{\lambda_{GF}} + \frac{(1-V_{GF})}{\lambda_{semi}}$$

$$\text{Gl. (5.17)} \quad \frac{1}{\lambda_{semi}} = \frac{V_c}{\lambda_c} + \frac{(1-V_c)}{\lambda_a}.$$

$$\text{Gl. (5.18)} \quad V_c = M_c(p) \frac{v_{crist}}{v_{semi}(T, p)} \quad , \quad V_{GF} = M_{GF} \frac{v_{GF}}{v_{semi}(T, p)}.$$

$$\lambda_a(T, p) = \lambda_{a1} + \lambda_{a2} \cdot p + (\lambda_{a3} + \lambda_{a4} \cdot p) \cdot T \quad \text{und} \quad \lambda_c(T, p) = \lambda_{c1}.$$

Parameter		PP	PBT
amorph	λ_{a1} [W/(m K)]	0,121(2)	0,206(4)
	λ_{a2} [W/(m K bar)]	$1,25(9) \cdot 10^{-5}$	$3,4(3) \cdot 10^{-5}$
	λ_{a3} [W/(m K ²)]	$1,88(9) \cdot 10^{-4}$	$2(1) \cdot 10^{-4}$
	λ_{a4} [W/(m K ² bar)]	$7(1) \cdot 10^{-8}$	0
kristallin	λ_{c1} [W/(m K)]	0,45(9)	0,185(8)

Tab. B.3: Parameter der Anpassung der Gl. (5.16) an die Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen und Polybutylenterephthalat im Schmelzebereich, vgl. Kap. 5.4.

Kristalliner Massenanteil

Druck [bar]	M_c [cm ³ /g]
1	0,470(4)
200	0,465(4)
400	0,461(5)
800	0,452(5)
1200	0,443(5)
1600	0,434(6)
2000	0,424(6)

Tab. B.4: Der druckabhängige kristalline Massenanteil nach Gl. (4.14) für Polypropylen, vgl. Kap. 4.5.2.

Für Polybutylenterephthalat ist der kristalline Massenanteil M_c , der maximal erreicht werden kann, nicht druckabhängig. Er beträgt $M_c = 0,33(2)$, vgl. Kap. 4.5.2.

Kristallisationsgrad

$$\text{Gl. (4.13)} \quad \xi(x, t) = 1 - \exp \left(\frac{-4}{3\pi} \int_{-\infty}^t \left(\int_z^t G(x, \tau) d\tau \right)^3 \dot{N}(z) dz \right).$$

Keimbildungsrate

Keimbildungsrate in Form einer Gaußfunktion

$$\text{Gl. (4.7)} \quad \dot{N}(T(t)) = \frac{A_N}{\sqrt{2\pi B_N^2}} \cdot \exp \left(-\frac{(T(t) - T_c)^2}{2 B_N^2} \right).$$

Keimbildungsrate in Form einer Deltafunktion

$$\dot{N}(T) = A_N \cdot \delta(T - T_C).$$

Kristallwachstumsgeschwindigkeit

$$\text{Gl. (4.8)} \quad G = G_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_2^*}{kT}\right).$$

$$\text{Gl. (4.9)} \quad \frac{E_D}{RT} \approx \frac{C_1}{R \cdot (C_2 + T - T_g^p)}.$$

$$\text{Gl. (4.12)} \quad \frac{\Delta G_2^*}{kT} = \frac{K_g}{f \cdot T \cdot (T_m^p - T)} \quad \text{mit} \quad f = \frac{2T}{T_m^p + T}.$$

$$\text{Gl. (4.16)} \quad T_m^p = T_m^0 + p \cdot \alpha_m.$$

$$\text{Gl. (4.17)} \quad T_g^p = T_g^0 + p \cdot \alpha_g.$$

Parameter	Polypropylen	Polybutylenterephthalat
T_m^0 [°C]	187	245
T_g^0 [°C]	-3	69
G_0 [m/s]	$2,8 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^0$
C_1 [J/mol]	12000	6300
C_2 [K]	51,6	30
K_g [°C ²]	$3 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$
α_g [K/bar]	0,03	0,041
α_m [K/bar]	0,0205	0,033

Tab. B.5: Parameter für die Berechnung der druckabhängigen Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name:	Martin Moneke
Geburtsdatum:	28. Juli 1969
Geburtsort:	Hagen in Westfalen
Familienstand:	verheiratet, keine Kinder
Nationalität:	deutsch

Schule und Wehrdienst

1976 - 1980:	Grundschule in Hagen
1980 - 1989:	Ernst-Meister-Gymnasium in Hagen
06/89 - 09/90:	Grundwehrdienst bei der Marine, Wilhelmshaven

Studium

10/90 - 03/95:	Physikstudium an der Georg-August-Universität, Göttingen
10/92:	Vordiplom in Physik
10/93 - 06/94:	Studium an der University of Edinburgh, Schottland
04/95 - 07/97:	Physikstudium an der Technischen Hochschule Darmstadt
11/95 - 05/97:	Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut, Abteilung Physik, über „Untersuchungen zur Kristallisationskinetik von Triblock-Copolymeren“
07/97:	Diplom in Physik

Promotion

01/98-01/01:	Wissenschaftlicher Angestellter am Deutschen Kunststoff-Institut, Abteilung Technologie
Seit 04/99:	Promotionsstudent am Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt
Seit 02/01:	Gruppenleiter für den Bereich „Spritzgießen“ und stellvertretender Abteilungsleiter der Abteilung Technologie am Deutschen Kunststoff-Institut

Danksagung

Allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Fueß danke ich für die Übernahme der Berichterstattung, sein Interesse an meiner Arbeit sowie die stets offenen Türen.

Herrn Prof. Dr. H. E. Exner danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und die kritische Durchsicht meiner Arbeit sowie die hilfreichen und anregenden Gespräche.

Herrn PD Dr. I. Alig danke ich für die Übernahme der Mitberichterstattung und das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Themas und der Forschungsprojekte, hauptsächlich ein BMBF-Projekt (03N5018H7), gewährte.

Herrn Dr.-Ing. M. Cremer möchte ich für die Einarbeitung und Betreuung der Arbeit im ersten Jahr danken. Er hat einen Grundstein für weitere Tätigkeiten gelegt.

Herrn Dr.-Ing. Martin Bastian danke ich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit und die Anregungen, die er mir bei der Fertigstellung gegeben hat.

Dipl.-Ing. Joachim Amberg und Dipl.-Ing. Kerstin Kratze danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit in den drei Jahren. Allen Mitarbeitern des DKI möchte ich - quer durch die Abteilungen - für die Hilfe, die Anregungen, die guten Gespräche sowie schlicht den Spaß danken, den die Arbeit mit ihnen gemacht hat. Den studentischen Hilfskräften Christian Schulz und Stephan Neff, ohne die diese Arbeit nicht entstanden wäre, gilt ebenso mein Dank.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fueß möchte ich ganz herzlich für ihre freundliche Aufnahme, ihre Hilfe und Kooperation sowie viele sehr schöne Stunden bei Weihnachtsfeiern und Ausflügen danken.

Den Herren Dr. M. Rettenmayr und Dr. T. Wieder gilt mein Dank für die guten Tipps und ihre Unterstützung.

Herrn Dr. T. Wroblewski möchte ich für die Kooperation bei meinen Arbeiten am HASYLAB danken sowie für die Ideen, die er in die Untersuchungen dort eingebracht hat.

Ferner bedanke ich mich bei allen Beteiligten im BMBF-Projekt 03N5018, besonders bei Dipl.-Ing. Peter Niggemeier (IKV, RWTH Aachen), Dipl.-Ing. M. Gebing (BOSCH) sowie Dr.-Ing. P. Filz, Dipl.-Ing. H. Kutschera und Dr. Karl Webelhaus (alle SIMCON) für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Hinweise aus der Praxis.

Meiner Frau Beate Lauterbach gilt der größte Dank für ihre Unterstützung und ihr Verständnis, obwohl oder weil sie zur gleichen Zeit selber Genuss und Qualen einer Promotion durchlebt hat.